



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY**

**A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ**

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

**ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE**

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

**SELEKTIVNÍ EMITOR PRO TERMOFOTOVOLTAICKÉ  
SYSTÉMY**

SELECTIVE EMITOR FOR THERMOPHOTOVOLTAIC SYSTEMS

**DIZERTAČNÍ PRÁCE**

DOCTORAL THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Ing. Lucie Šimonová

**ŠKOLITEL**

SUPERVISOR

doc. Ing. Jiří Vaněk, PhD.

BRNO 2021

## Abstrakt

Práce je zaměřena na výzkum a vývoj vhodné metody pro vytváření selektivního emitoru pro viditelnou a blízkou infračervenou oblast tak, aby byly schopné optimálně pracovat spolu s křemíkovými fotovoltaickými články v termofotovoltaickém systému. Cílem práce bylo vyvinout novou metodu vytváření velmi jemných struktur mimo běžný standard, které zvýší emisivitu základního materiálu tak, aby odpovídala potřebám selektivního emitoru pro VID a NIR oblast. Pro vytváření struktur byly voleny nám dostupné metody, z nichž jsme eliminovali všechny nevhodné a u vybrané metody jsme zavedli optimální postup a parametry pro jejich vytváření. V práci jsme se zaměřili jak na keramické tak na kovové materiály, jejichž tepelná odolnost a selektivní vlastnosti jsou klíčové pro tuto práci. Součástí vývoje struktur emitoru byly rovněž nutné předúpravy samotného substrátu, kde byl velký důraz kladen na čistotu materiálů a drsnost povrchu. Jelikož keramické materiály nemohou dosahovat drsnosti povrchu tak malou, aby bylo možné vytvářet požadované struktury, byly tyto materiály cíleně použity především pro účely kombinace základního materiálu s tenkými vrstvami dalšího vysokoteplotního materiálu. Jejich kompatibilita a vhodnost byly ověřovány z pohledu adheze a následné tepelné odolnosti. Hlavním materiálem pro tvorbu jemných struktur byl cíleně zvolen wolfram, u kterého jsem ověřovali vliv vytvořené struktury na emisivitu a rovněž tepelnou stálost při dlouhodobém vystavení vysokým teplotám. Práce tak představuje nejen novou metodu tvorby velmi jemných struktur, které se v takovéto jemnosti běžně nevytvářejí, ale také otevírá cestu novým možnostem kombinování více materiálů pro docílení požadované selektivity termofotovoltaického emitoru.

## Klíčová slova

Termofotovoltaika, selektivní emitory, mikro / nano struktury, reaktivní iontové leptání, teplotní odolnost, emisivita.

## Abstract

The work is focused on research and development of a suitable method for creating a selective emitter for the visible and near infrared region so that they are able to work optimally together with silicon photovoltaic cells in a thermophotovoltaic system. The aim of the work was to develop a new method of creating very fine structures outside the current standard, which will increase the emissivity of the base material to meet the needs of a selective emitter for the VID and NIR region. The methods available to us for the creation of structures were chosen, from which we eliminated all unsuitable ones and we introduced the optimal procedure and parameters for their creation for the selected method. In this work, we focused on both ceramic and metallic materials, whose heat resistance and selective properties are key to this work. Part of the development of the emitter structures was also the need for pretreatment of the substrate itself, where great emphasis was placed on the purity of materials and surface roughness. Since ceramic materials cannot achieve a surface roughness so low that the desired structures can be formed, these materials have been purposefully used primarily for the purpose of combining the base material with thin layers of other high temperature material. Their compatibility and suitability were verified in terms of adhesion and subsequent heat resistance. The main material for the formation of fine structures was purposefully chosen tungsten, for which we verified the influence of the formed structure on the emissivity as well as the thermal stability during long-term exposure to high temperatures. The work thus represents not only a new method of creating very fine structures, which are not normally formed in such subtlety, but also opens the way to new possibilities of combining more materials to achieve the required selectivity of the thermophotovoltaic emitter.

## Keywords

Thermophotovoltaics, selective emitters, micro / nano structures, reactive ion etching, temperature resistance, emissivity.

## **Bibliografická citace**

ŠIMONOVÁ, Lucie. SELEKTIVNÍ EMITOR PRO TERMOFOTOVOLTAICKÉ SYSTÉMY. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/134976>. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Jiří Vaněk.

## Prohlášení

Prohlašuji, že svou dizertační práci na téma Selektivní emitor pro termofotovoltaické systémy jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího dizertační práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autorka uvedené dizertační práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této dizertační práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědoma následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne .....

.....  
(podpis autorky)

## Poděkování

Děkuji všem kolegům z Ústavu přístrojové techniky AV v Brně, z nichž se někteří postupem času stali báječnými přáteli. Největší dík patří Ing. Milanu Matějkovi, Ph.D., bez jehož odborné pomoci a vstřícnosti, by tato práce nemohla ani vzniknout. Jmenovitě Ing. Tomáši Fořtovi, Ph.D., Ing. Jaroslavu Sobotovi, CSc., Ing. Tomáši Králíkovi, Ph.D., Mgr. Zuzaně Pokorné, Ph.D. a Ing. Filipu Mikovi, Ph.D. Děkuji rovněž kolegům a přátelům z Ústavu fyziky (Ing. Pavlu Škarvadovi, Ph.D.), Ústavu mikroelektroniky (Ing. Alexandru Otáhalovi), Ústavu elektrotechnologie (Ing. Pavlu Čudkovi, Ph.D.) Vysokého učení technického v Brně a kolegům z Ceitec (Ing. Ondřeji Manovi, Ph.D.), díky jejichž vstřícnosti, ochotě a odborné pomoci, mají také svůj díl na vzniku této práce. Rovněž děkuji svému školiteli doc. Ing. Jiřímu Vaňkovi, Ph.D.

Z celého srdce děkuji všem svým blízkým - rodině a nejbližším přátelům, jež mi byli po celou dobu tou největší oporou za všech okolností.

Velmi si Vás všech vážím a upřímně děkuji.

V Brně dne .....

.....  
(podpis autorky)

# Obsah

<b>1</b>	<b>ÚVOD .....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>16</b>
2.1	DOSAVADNÍ VÝVOJ .....	16
2.1.1	<i>Prototypy selektivních emitörů.....</i>	<i>16</i>
2.1.2	<i>Prototypy selektivních emitörů se strukturou.....</i>	<i>19</i>
<b>3</b>	<b>CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE .....</b>	<b>24</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>25</b>
4.1	METODY PŘÍPRAVY VZORKŮ .....	25
4.1.1	<i>Řezání vzorků.....</i>	<i>25</i>
4.1.2	<i>Povrchové úpravy .....</i>	<i>26</i>
4.2	METODY VÝROBY STRUKTUR.....	28
4.2.1	<i>Fokusovaný iontový svazek (FIB) .....</i>	<i>28</i>
4.2.2	<i>Reaktivní iontové leptání (RIE).....</i>	<i>28</i>
4.3	METODY VÝROBY TENKÝCH VRSTEV .....	29
4.3.1	<i>Magnetronové naprašování .....</i>	<i>29</i>
4.4	VÝSLEDKY EXPERIMENTŮ .....	29
4.4.1	<i>Povrchové úpravy a příprava vzorků.....</i>	<i>29</i>
4.4.1.1	<i>Řezání vzorků .....</i>	<i>29</i>
4.4.1.2	<i>Mechanické lapování vzorků.....</i>	<i>30</i>
4.4.1.3	<i>Elektrochemické leštění vzorků .....</i>	<i>33</i>
4.4.1.4	<i>Řezání a leštění vzorků sady B.....</i>	<i>35</i>
4.4.2	<i>Mikro/nano struktury .....</i>	<i>36</i>
4.4.2.1	<i>Fokusovaný iontový svazek .....</i>	<i>38</i>
4.4.2.2	<i>Reaktivní iontové leptání.....</i>	<i>44</i>
4.4.3	<i>Určení a odstranění nečistot.....</i>	<i>56</i>
4.4.4	<i>Měření emisivity struktur .....</i>	<i>62</i>
4.4.5	<i>Vybrané HT keramiky v kombinaci s TV wolframu.....</i>	<i>64</i>
4.4.6	<i>Zkoušky vysokoteplotního stárnutí .....</i>	<i>68</i>
4.4.7	<i>Zkoušky radiační odolnosti .....</i>	<i>74</i>
<b>5</b>	<b>DISKUZE VÝSLEDKŮ A ZÁVĚR .....</b>	<b>75</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURA .....</b>	<b>78</b>

## SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

AFM	mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscopy)
AFM / SP	kvantitativní analýza povrchového potenciálu AFM (Surface Potential AFM)
Al	hliník
AlO	oxid hlinečnatý
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	oxid hlinitý (korund)
As	arsen
<i>b</i>	Wienova konstanta ( $2,898 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$ )
e-beam	elektronová litografie (Electron Beam)
<i>c</i>	rychlost světla ( $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ )
C	uhlík
CNC	počítačově číselné řízení (Computerized Numerical Control)
Co	kobalt
Cu	měď
D	průměr válcové dutiny (nm)
Dy	Dysprosium
E	energie fotonů
$E_p$	energie fotonů
$E_g$	šířka zakázaného pásu
EB litografie / EBL	elektronová litografie (Electron Beam Lithography)
EDX	Energetická disperzní rentgenová spektroskopie (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy)

Er	erbium
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	oxid erbitý
F	fluór
FAB	Fast Atom Beam Etching;
FDTD	metody konečných diferencí v časové oblasti (Finite-Difference Time-Domain)
FIB	fokusovaný iontový svazek (Focused Ion Beam)
FV	fotovoltaika
FVM	metoda konečných objemů (Finite Volume Method)
TFV	termofotovoltaika
Ga	galium
GaSb	antimonit galitý
Ge	germanium
$h$	Planckova konstanta ( $6,6262 \cdot 10^{-34}$ J·s)
Ho	holmium
HT	vysokoteplotní (High Temperature)
I	proud (A)
IL	interferenční litografie (Interference Lithography)
In	indium
$I_{\lambda,T}$	spektrální emisivita
IZ	ionizující záření
$k$	Boltzmanova konstanta ( $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K)
LMIS	zdroj iontů tekutého kovu (Liquid Metal Ion Source)

---



$\lambda$	vlnová délka (nm)
$\lambda_{max}$	vlnová délka - maximum vyzářené energie (nm)
$\lambda_{nm}$	rezonanční vlnová délka (nm)
Mg	hořčík
MPP	bod maximálního výkonu
nAAc	n-Amylesteru kyseliny octové
NASA	Národní úřad pro letectví a vesmír (National Aeronautics and Space Administration)
NC	numerické řízení (Numerical Control)
Nd	neodym
NIR	blízká infračervená oblast
O	kyslík
P	fosfor / také označení pro tlak
$\pi$	Ludolfovo číslo (3,14)
Pt	platina
Ra	drsnost povrchu
RCWA	metoda vázaných vln (Rigorous Coupled-Wave Analysis)
RIE	reaktivní iontové leptání (Reactive Ion Etching)
$\rho$	konstanta z kořene Besselovy fce 1. řádu
$\rho_{nm}$ a $\rho'_{nm}$	m-tý nulový bod n-té Besselovy funkce $J_m$
Sb	antimon
sccm	standardní kubické centimetry za minutu

SEM	rastrovací elektronový mikroskop (Scanning Electron Microscope)
Si	křemík
SiC	karbid křemíku
Sn	cín
SnO <sub>2</sub>	oxid cíničitý
T	teplota (K; °C)
T <sub>E</sub>	teplota radiátoru
TCO	transparentní vodivé oxidy
TE <sub>xy</sub>	transversálně elektrická vlna
thor	jednotka tlaku ( $10^{-5}$ thor = $10^{-3}$ Pa)
Ti	titan
Tm	thulium
TV	tenké vrstvy
TZ3YB	zirkoničitá keramika dopovaná 3 mol% oxidu yttria
U	napětí (V)
ÚPT AV	Ústav přístrojové techniky akademie věd
USA	Spojené státy americké (United States of America)
VIS	viditelná oblast
W	wolfram
WJM	obrábění vodním paprskem (Water Jet Machining)
WO <sub>2</sub>	oxid wolframičitý
WO <sub>3</sub>	oxid wolframový

---

wt	hmotnostní obsah (%)
Y	ytrium
$Y_3Al_5O_{12}$	ytrium aluminium granát
YAG	ytrium aluminium granát
Yb	ytterbium
$Yb_2O_3$	oxid ytterbitý
ZIZ	zdroj ionizujícího záření
Zr	zirkon
$ZrO_2-3mol\%Y_2O_3$	oxid zirkoničitý dopovaná 3 mol% oxidu ytterbitého

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<b>Obrázek 1:</b> Základní princip termofotovoltaických systémů. [3] .....	13
<b>Obrázek 2:</b> Prototyp TFV systému. [10] .....	17
<b>Obrázek 3:</b> Substrát porézní pěny Si-SiC. [11] .....	18
<b>Obrázek 4:</b> Substrát z $\text{Al}_2\text{O}_3$ pěny. [11] .....	19
<b>Obrázek 5:</b> Mikrostruktura na wolframovém substrátu: a) srovnání vypočtených a měřených hodnot; b) výpočty závislosti mřížky na směrovém úhlu. [13] .....	20
<b>Obrázek 6:</b> Srovnání vlastností mikro/nano struktur. [14] .....	21
<b>Obrázek 7:</b> Simulovaná výsledná struktura vzniklá z překrývání dvou jednoduchých struktur (Struktury I a Struktury II). [16] .....	22
<b>Obrázek 8:</b> Prototyp emitoru s mikro otvory: a) struktura s nanesenými vrstvami uhlíku; b) stav použitých materiálů po zahřátí. [17] .....	22
<b>Obrázek 9:</b> Prototyp emitoru s mikro otvory: a) vytvořená struktura s válcovými otvory; b) emisivita v závislosti na velikosti otvorů. [20] .....	23
<b>Obrázek 10:</b> Schéma systému WJM. [27] .....	26
<b>Obrázek 11:</b> Lapování. [28] .....	27
<b>Obrázek 12:</b> MTH Kompakt 1031 .....	30
<b>Obrázek 13:</b> Wolframový vzorek sady A: a) před lapováním, b) po lapování 20 $\mu\text{m}$ pastou. ....	31
<b>Obrázek 14:</b> Drsnosti povrchu wolframového vzorku sady A: a) leštěný; b) neleštěný. ....	32
<b>Obrázek 15:</b> Wolframový vzorek sady A: Profil po jemném doleštění 1 $\mu\text{m}$ pastou. ....	32
<b>Obrázek 16:</b> Pracoviště pro elektrochemické leštění. ....	33
<b>Obrázek 17:</b> Elektrochemické leštění: a) lešticí jednotka; b) proces leštění. ....	34
<b>Obrázek 18:</b> Drsnost v ploše (laser + optical) u wolframového vzorku sady B: a) plocha s větší nerovností (x50); b) plocha s malou nerovností (x150). ....	35
<b>Obrázek 19:</b> Drsnost wolframového vzorku sady B v linii: a) žlutá – linie s malou nerovností povrchu; modrá – linie s velkou nerovností povrchu (x150); b) celkový profil malých nerovností v linii; c) celkový profil větších nerovností v linii. ....	36
<b>Obrázek 20:</b> Simulované zahřívání wolframového emitoru s mikro/nano strukturou. ....	38
<b>Obrázek 21:</b> Uchycení HT keramiky při tvorbě struktur fokusovaným iontovým svazkem. ....	39
<b>Obrázek 22:</b> Struktura v HT keramice: a) obě struktury ve srovnání se zrnkem prachu; b) bližší pohled na strukturu o průměru otvorů 5 $\mu\text{m}$ . ....	40
<b>Obrázek 23:</b> Struktura na neleštěném vzorku wolframu: a) vytvořená struktura na ploše; b) projevy nerovnosti povrchu materiálu. ....	41
<b>Obrázek 24:</b> Struktura na neleštěném vzorku wolframu: a) rozměry celkové plochy vytvořené struktury; b) rozměry dutin vytvořené struktury. ....	42
<b>Obrázek 25:</b> Jemnější struktura na leštěném wolframovém vzorku. ....	44
<b>Obrázek 26:</b> Ukázka postupu jednoho z prvních experimentů vytváření struktur pomocí RIE. ....	45
<b>Obrázek 27:</b> Jeden z prvních motivů maskování pro odladění leptacího procesu struktur na vzorcích sady B. ....	46
<b>Obrázek 28:</b> Klíčový motiv masky s více strukturami. ....	47
<b>Obrázek 29:</b> Wolframový čip s vytvořenými strukturami pod optickým mikroskopem. ....	48
<b>Obrázek 30:</b> Mřížka A2 pod SEM mikroskopem: a) pohled na strukturu; b) v náklonu 45 °. ....	49
<b>Obrázek 31:</b> Mřížka B2 pod SEM mikroskopem: a) celkový pohled včetně nečistot; b) bližší pohled na vytvořenou strukturu. ....	50
<b>Obrázek 32:</b> Mřížka C2 pod SEM mikroskopem: a) celkový pohled; b) přiblížený pohled na nepravidelnosti a vzniklé poškození otvorů. ....	52
<b>Obrázek 33:</b> Mřížka D2 pod SEM mikroskopem. ....	53

<b>Obrázek 34:</b> Hlavní motiv masky pro požadovanou strukturu. ....	54
<b>Obrázek 35:</b> Wolframový čip s vytvořenou výslednou strukturou, jež pokrývá většinu plochy vzorku. ....	54
<b>Obrázek 36:</b> Výsledná mřížka na wolframovém čipu: a) celkový pohled; b) detail na strukturu vytvořených dutin (50x). ....	55
<b>Obrázek 37:</b> Nečistoty na wolframových vzorcích sady B. ....	57
<b>Obrázek 38:</b> Výsledky EDX (Energetická disperzní rentgenová spektroskopie) z povrchu wolframových vzorků. ....	58
<b>Obrázek 39:</b> Iontové dělo pro odprašení zbytků po mechanickém leštění. ....	59
<b>Obrázek 40:</b> Odprašovaná oblast na povrchu wolframového vzorku pod konfokálním mikroskopem (žlutě označená). ....	60
<b>Obrázek 41:</b> Srovnání odprašované oblasti vzorku: a) vybraná oblast před odprašením (150x); b) vybraná oblast po odprašení s prohlubněmi po odstraněných nečistotách (150x). ....	61
<b>Obrázek 42:</b> Drsnosti povrchu odprašované plochy za účelem eliminace zachycených nečistot po lapování: a) plocha před odprašováním s drsností 44,5 nm; b) plocha po odprašování s drsností 200 nm. ....	62
<b>Obrázek 43:</b> Vzorky pro měření emisivity a následnou korelaci: a) Cu nosič s Al páskou; b) Cu nosič s čistým wolframovým vzorkem a Al páskou; c) Cu nosič s wolframovým vzorkem se strukturou a Al páskou. ....	63
<b>Obrázek 44:</b> Výsledná emisivita wolframového vzorku se strukturou (modrá křivka) po korelaci vzhledem k emisivitě čistého wolframového substrátu (zelená křivka) a základního měděného nosiče s hliníkovou páskou (červená křivka). ....	64
<b>Obrázek 45:</b> Rozložení vzorků v naprašovacím zařízení do pozic 1 až 3. ....	66
<b>Obrázek 46:</b> Ukázka výsledků měření tloušťky wolframových TV pro: a) 0,5 $\mu\text{m}$ ; b) 1,0 $\mu\text{m}$ ; c) 1,5 $\mu\text{m}$ . ....	67
<b>Obrázek 47:</b> Vysokoteplotní pec ST-1700MX-I, UMEL, FEKT, VUT. ....	68
<b>Obrázek 48:</b> Vzorky keramik s wolframovými TV a wolframové vzorky bez struktury a se strukturou: a) rozložení vzorků před teplotní zkouškou; b) vzorky po teplotní zkoušce. ....	69
<b>Obrázek 49:</b> Shluk na povrchu korundové keramiky po dlouhodobé vysokoteplotní zkoušce. ....	70
<b>Obrázek 50:</b> Krystalky v okolí keramických vzorků po dlouhodobé vysokoteplotní zkoušce. ....	71
<b>Obrázek 51:</b> Praskliny na povrchu zirkoničité keramiky po dlouhodobé vysokoteplotní zkoušce. ....	71
<b>Obrázek 52:</b> Krystalky v prohlubních po wolframových vzorcích a jejich blízkém okolí. ....	72
<b>Obrázek 53:</b> Wolframový vzorek po krátkodobých teplotních zkouškách - 2h na 1000 °C. ....	73

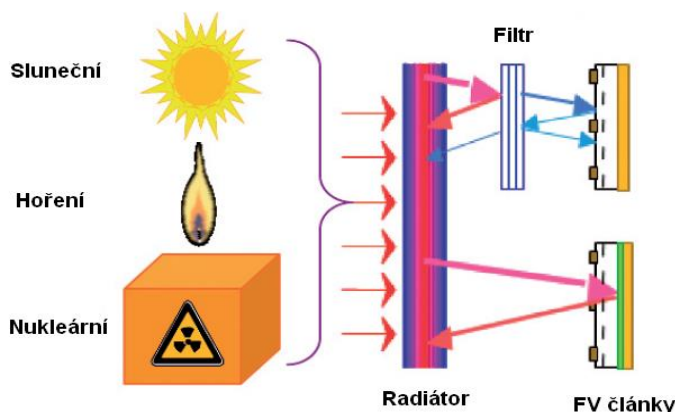
## SEZNAM TABULEK

<b>Tabulka 1:</b> Možné sloučeniny lanthanoidů (R) pro selektivní radiátory. [3].....	16
<b>Tabulka 2:</b> Druhy lapování. [29] .....	27

# 1 ÚVOD

Termofotovoltaika spadá do třetí generace fotovoltaiky. Hlavním cílem třetí generace je snížení nákladů na výrobu a zvýšení účinnosti fotovoltaických systémů pomocí nových metod. Hlavní předností termofotovoltaiky (TFV) je schopnost využít jak viditelnou, tak i infračervenou oblast záření. Fotony infračerveného záření mají velmi malou energii a nejsou tedy schopny fotovoltaické přeměny, protože s rostoucí vlnovou délkou zároveň klesá frekvence a energie fotonů.

Proto, aby bylo možné využít i fotony s nízkou energií, musí být TFV systém složen z několika částí (Obrázek 1). První z nich je FV článek. Na základě použitého článku a jeho šířky zakázaného pásu se volí další části systému, kterými jsou filtr a radiátor (také nazývaný absorbér či emitor). Při výběru vhodného FV článku je potřeba brát v úvahu několik věcí – šířku zakázaného pásu, dostupnost použitého článku, materiály, z nichž je článek vyroben, cenu a především toxicitu těchto materiálů. Existuje spousta materiálů, které mají pro různé oblasti použití své specifické vlastnosti, kterými vynikají, ale jsou-li nějakým způsobem toxické, je na zvážení, zda se touto cestou vydat nebo nikoliv. Pro TFV systémy mohou být použity jednak křemíkové (Si;  $E_g = 1,12$  eV) či germániové (Ge;  $E_g = 0,66$  eV) články, ale také články obsahující prvky jako je galium (Ga), indium (In), arsen (As), antimon (Sb), fosfor (P) – GaAs ( $E_g = 1,42$  eV), GaSb ( $E_g = 0,72$  eV) dále také GaInAs, GaInAsSb, InAsSbP a mnohé jiné [1][2].



Obrázek 1: Základní princip termofotovoltaických systémů. [3]

Na základě toho, jaký FV článek je použit, se volí parametry dalších dvou částí systému. Jednou z nich je filtr, který může být součástí systému, ale také nemusí. Proto, aby bylo dosaženo co nejvyšší účinnosti celého systému, musí použitý filtr splňovat základní podmínky – minimální absorpce záření, velká odrazivost fotonů s energií ( $E$ ) nižší než je šířka zakázaného pásu ( $E_g$ ) použitého FV článku zpět k radiátoru a maximální propustnost pro fotony o energiích  $E > E_g$ . [4] Termofotovoltaické filtry je možné rozdělit do 4 základních skupin  $\Rightarrow$  interferenční (úzkopásmové), plazmové, kombinované interferenčně-plazmové a maticové filtry.

Interferenční filtry se vyznačují velkou propustností v daném rozsahu spektra a velkou odrazivostí pro nežádoucí vlnové délky, ale mají také zhoršenou odrazivost pro velké vlnové délky, což se projevuje částečnou absorpcí. Nejčastějšími materiály jsou

dielektrika. Oproti tomu plazmové filtry mají velkou odrazivost, ale také mnohem výraznější absorpci v propouštěném spektru. Nejčastějšími materiály jsou vodiče a polovodiče. Optimální variantou se tedy jeví kombinace těchto dvou filtrů, kdy bude interferenční filtr zařazen před filtr plazmový a tím se docílí požadovaných vlastností obou filtrů. Posledním typem filtru je maticový, který si lze představit jako skupinu drobných otvorů, které propustí pouze požadované vlnové délky. Velikosti a rozestupy těchto otvorů musí být menší než vlnová délka. Od těchto filtrů se očekává velká odrazivost fotonů s nízkou energií. Nejčastěji se používají sloučeniny kovů. [3] Místo filtru může být také použita reflexní vrstva na zadní straně FV článku, která bude odrážet nežádoucí fotony zpět k radiátoru.[3][4] Zda je potřeba filtr v systému použít, rozhodují vlastnosti nejdůležitějšího prvku systému a tím je radiátor.

TFV radiátor plní v systému dvě základní funkce – funkci absorbéru a emitoru. Blíže ke zdroji záření je absorpční strana radiátoru, která má za úkol absorbovat co nejvíce dopadajícího záření na povrch radiátoru. Proto, aby se minimalizovaly zpětné odrazy a rozptýlení dopadajícího záření, je potřeba použít i antireflexní vrstvu (např.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Druhá strana radiátoru, tedy ta blíže k článku či filtru, plní funkci emitoru fotonů, které mají být použity při FV přeměně. Základní vlastností správného radiátoru je schopnost maximální emise fotonů o energii  $E \geq E_g$  a minimální emise fotonů o energii  $E < E_g$ . [4] Pro správnou funkci radiátoru je důležitá jeho stálá teplota, která by se měla pohybovat mezi  $1\,200 \leq T_E \leq 2\,000\text{ K}$  ( $900\text{ °C}$  a více)[1][3]. Teplota je udržována dvěma způsoby – ze zdroje záření a pomocí zpětně odražených fotonů, jejichž energie je velmi malá na přeměnu, ale dostatečná pro udržení teploty radiátoru. Tyto fotony mohou přispět k ohřevu radiátoru, nebo mohou být využity při další emisi.

Ideálním radiátorem by bylo dokonale černé těleso se schopností absorbovat všechno záření pro jakýkoliv úhel dopadu a nulovým zpětným odrazem. Zároveň by fungoval jako perfektní zářič se stálou teplotou a množství emise by se rovnalo absorpci. Ideální materiály samozřejmě neexistují, ale jsou materiály, které se některými svými vlastnostmi černému tělesu podobají – černý uhlík, černá platina, černé zlato, karbid křemíku. Nevýhodou však bývá cena, dostupnost či toxicita. [3]

Podle Planckova vyzařovacího zákona je spektrální emisivita černého tělesa funkcí dvou proměnných – teploty a vlnové délky (1.1). Zahřáté těleso vyzařuje energii, která závisí na vlnové délce. Uplatňuje se také Wienův posunovací zákon (1.2), z kterého vyplývá, že maximum spektrální emisivity (intenzity záření) se posouvá ke kratším vlnovým délkám s rostoucí teplotou tělesa.

$$I_{\lambda,T} = \frac{2\pi^2 h}{\lambda^5 (e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1)} \quad (1.1)$$

$$\lambda_{\max} = \frac{b}{T} \quad (1.2)$$

Spektrální emisivita  $I_{\lambda,T}$  je podle rovnice (1.1) dána rychlostí světla  $c$  ( $3 \cdot 10^8\text{ m/s}$ ), Planckovou konstantou  $h$  ( $6,6262 \cdot 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$ ), Boltzmanovou konstantou  $k$  ( $1,38 \cdot 10^{-23}\text{ J/K}$ ), vlnovou délkou  $\lambda$  (m) a teplotou  $T$  (K). Stejně tak vlnová délka pro maximum vyzáření energie  $\lambda_{\max}$  je podle rovnice (1.2) závislá na teplotě  $T$  a Wienově konstantě  $b$  ( $2,898 \cdot 10^{-3}\text{ m}\cdot\text{K}$ ). Z rovnic (1.3) a (1.4) vyplývá, že s rostoucí vlnovou délkou klesá frekvence a energie fotonů  $E_p$  (J; eV).

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad (1.3)$$

$$E_p = h \cdot f \quad (1.4)$$

Reálné radiátory můžeme rozdělit na dva typy, podle specifických vlastností - šedý a selektivní radiátor. Hlavním rysem šedého radiátoru je stejná spektrální emise pro všechny vlnové délky. Je tedy zřejmé, že při použití tohoto radiátoru bude zapotřebí i filtr pro správné spektrální řízení systému. Vhodné jsou především materiály s vysokým bodem tavení. Nejpoužívanějšími jsou platina (Pt), wolfram (W) a karbid křemíku (SiC). [1][3] Ale opět se zde setkáváme s určitými problémy, jako je oxidace materiálu mimo vakuum, degradace materiálů při velmi vysokých teplotách, jejich odpařování, horší emisivita pro určité vlnové délky a mnoho jiných.

Naproti tomu selektivní radiátory se vyznačují selektivitou, tedy citlivostí na určité vlnové délky. Takovýto radiátor může mít dvě provedení v podobě plynné či pevné fáze. Plynná fáze (také plazmový radiátor) má jednu zásadní nevýhodu oproti ostatním radiátorům. Pro svou činnost potřebuje velmi vysoké teploty (nad 1 700 °C) a vzhledem k tomu, že hustota plazmy je nízká, je výsledkem také poměrně malý výkon. Oproti tomu radiátory pevné fáze vyžadují znatelně nižší teploty (okolo 900 °C – vlnová délka cca 1 μm až 10 μm)[4], což snižuje i nároky na potřebný zdroj záření. I v tomto případě jsou však zapotřebí materiály s vysokou teplotou tavení jako jsou sloučeniny lanthanoidů s jinými prvky, keramiky či různé kovy.[3][5][6]

Podle toho, jaký zdroj tepla TFV systém využívá, se dá rozdělit do tří skupin, od kterých se odvíjí i samotná oblast uplatnění. První z nich je „Solární TFV systém“, kde je zdrojem záření slunce. Tyto systémy se vzhledově a použitím příliš neliší od běžných FV systémů. Jediným rozdílem je nutnost fokusovat sluneční záření pomocí čoček (zrcadel), aby bylo dosaženo dostatečné teploty radiátoru. Druhou skupinou TFV systémů jsou tzv. „Nukleární TFV systémy“, které jsou založeny na rozkladu radioisotopů. Největší využití se předpokládá v hlubokém vesmíru, kde je solární záření příliš malé pro přeměnu. Poslední skupinou jsou „Systémy řízeného spalování“, kde se jako zdroj tepla uplatňují různé podoby spalování (plyny, tuhá paliva) a pro TFV přeměnu se využívá vzniklé teplo. Tento systém funguje na principu rekuperace, kdy může vyrábět jednak teplo pro vytápění a zároveň lze toto teplo využít i pro výrobu elektrické energie. Velký zájem o tuto technologii je především v oblastech bez elektrické energie – horské oblasti, severské státy. Stejný zájem projevují i armády či výrobci hybridních vozidel.[1][3] Je tedy možné říci, že tento systém provedení může mít velmi široké komerční uplatnění oproti prvním dvěma variantám, a proto není od věci se této problematice věnovat více.



## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Dosavadní vývoj

První zmínky o termofotovoltaice se začaly objevovat přibližně v 50. letech 20. století. Jedním z prvních, kdo se věnoval problematice selektivních emitorů, byl Robert E. Nelson a po něm následovali další a další. Zájem o oblast termofotovoltaiky po nějaké době poklesl, ale na přelomu 20. a 21. století opět stoupl a to hned z několika důvodů. Největším z nich je znatelný pokrok v oblasti fotovoltaiky a rozvoji nových technologií, díky kterým bylo možné využít jiné postupy. Samozřejmě velký vliv na poslední rozvoj byl zapříčiněn zvýšeným zájmem o využití alternativních zdrojů energie. [1][3] Od konce 20. století se snaží mnoho vědců po celém světě docílit co nejlepší emisivity selektivního emitoru na fotovoltaický článek. Přitom musí brát v úvahu i další problémy vyplývající z použití takového systému, daných materiálů a technologií. Je několik směrů, kterými se tato oblast výzkumu v posledních letech ubírá.

#### 2.1.1 Prototypy selektivních emitorů

V roce 1994 se vědci z Kent State University a NASA pokusili vytvořit selektivní emitor. Základem byl platinový substrát, na který byly nanесeny tenké vrstvy YAG (Yttrium Aluminium Granát,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) dopované 25 % holmia (Ho). Velký důraz byl kladen na schopnost emitovat záření v rozsahu 1,2 až 3,2  $\mu\text{m}$  a především závislost použitých materiálů na teplotě. Výsledky měření byly velmi dobré a potvrdily, že prvky lanthanoidů, především Yb, Er, Ho, Tm, Dy a Nd mají velmi dobré emisivní schopnosti vhodné pro selektivní emitory. [7] Problematice selektivních emitorů a vhodných materiálů se velmi pečlivě věnovali a stále věnují vědci v NASA. Několik studií prokázalo, že vhodnými materiály pro selektivní emitory jsou sloučeniny lanthanoidů (Tabulka 1: ).

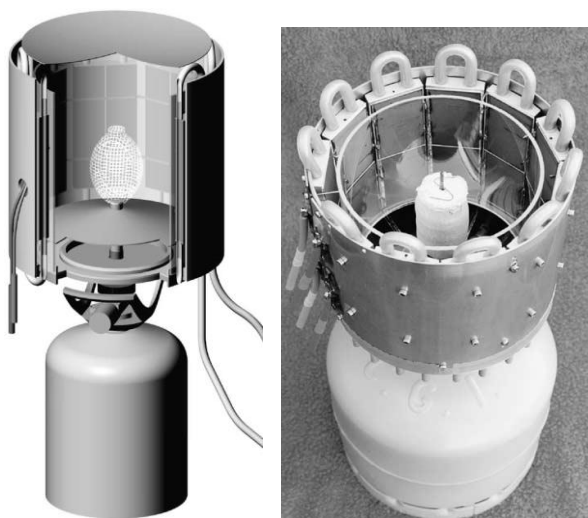
**Tabulka 1:** Možné sloučeniny lanthanoidů (R) pro selektivní radiátory. [3]

Sloučeniny	Teplota tavení [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Číselný index (počet atomů)
$\text{R}_2\text{O}_3$	$> 2\,200$	-
$\text{R}_x\text{Y}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1 930	$0 < x < 3$
$\text{R}_x\text{Gd}_{3-x}\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	1 750	$0 < x < 3$
$\text{R}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$	2 100	$0 < x < 1$
$\text{R}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$	2 700	$0 < x < 1$
$\text{R}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$	2 400	$0 < x < 2$

V oblasti selektivních radiátorů přispěl svým výzkumem i Paul Scherrer Institut ve Švýcarsku. Vědci vyvinuli hned několik prototypů. První z nich se skládal z konvenčního butanového hořáku a emitoru vyrobeného z ytterbia  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Emitor měl přitom sférický (kruhový) tvar a byl umístěn před FV články v cylindrovém plášti kolem hořáku. Pro fotovoltaickou přeměnu byly použity komerční křemíkové články (každý 5 x 10 cm; 50  $\text{cm}^2$ ) s účinností 16 %. Mezi emitorem a FV články byla umístěna infračervená radiačně-absorbční vodní vrstva, která měla za úkol chránit FV články

před přehřátím. Tento prototyp dosáhl elektrického výstupního výkonu okolo 15,2 W při dodávaném tepelném vstupním výkonu 1,35 kW. V maximálním bodě výkonu (MPP) bylo dosaženo 4,6 A a 3,3 V. Účinnost přeměny na elektrickou energii tedy činila okolo 1,1 %. Přičemž bylo nutné použít přídavné chlazení článků, jejichž činnost byla limitována teplotou 55 °C. [8][10]

Druhý prototyp byl založen na podobném principu, ale odstraněním některých problému z předchozího pokusu, došlo ke zvýšení výstupního výkonu systému. Opět byl použit butanový hořák, totožné křemíkové články a  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  emitor. Ovšem tento emitor měl již elipsoidní tvar. Změnou tvaru mělo být docíleno rovnoměrnějšího osvětlení článků. Změnou byl také vodní filtr (skleněná trubice), který redukoval vlivy tepla na FV články. Ale zároveň také absorboval určitou část emitovaného záření. Dalším rozdílem bylo použití menších rozměrů 16 solárních článků (2,4 x 9,8 cm), které produkovali nižší proudy, proto aby byly minimalizovány ztráty zapříčiněné velkými sériovými odpory. Dalším problémem, který bylo potřeba odstranit, byly radiační ztráty. Proto se do spodní a horní části cylindru nainstalovaly reflektory (Obrázek 2). Čímž se sice radiační ztráty minimalizovaly, ale také docházelo ke špatné cirkulaci vzduchu. Pod odstranění nedostatků prvního prototypu dosáhl tento systém při tepelném vstupu 1,905 kW elektrického výstupu 29 W (MPP => 3,7 A a 7,8 V) a účinnosti 1,5 %. [8][9][10]



Obrázek 2: Prototyp TFPV systému. [10]

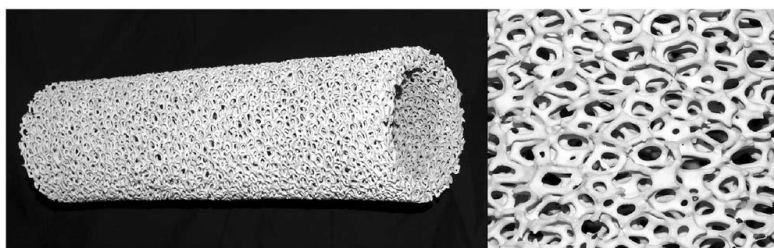
Na základě získaných zkušeností z předchozích pokusů, vytvořit funkční TFPV systém, vznikl již třetí prototyp. Opět byl převzat selektivní  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  emitor, který se již osvědčil v předchozích pokusech. Solární články byly křemíkové (monokrystalické), ale tentokrát měly vyšší účinnost (21 %). Prostor mezi radiátorem a články byl minimalizován, aby se docílilo využití větší aktivní plochy solárních článků a tím se eliminovaly radiační ztráty. Opět byl použit i vodní filtr (skleněná trubice), ale navíc byla na jeho obou koncích připevněna „infračervená zrcadla“ (skla s 1 mm zlatým nátěrem), která měla odrážet emitovanou energii zpět k solárním článkům. Vrchní reflektor měl tentokrát ve svém středu vytvořen otvor, aby mohly odcházet plyny, vznikající při spalování, ven. Tepelný vstupní výkon systému činil 1,985 kW a elektrický výstupní výkon činil 47,9 W (MPP => 3,76 A a 12,73 V), přičemž teplota článků se pohybovala okolo 23 °C. Zároveň tento systém využíval předehřátý vzduch na cca 350 °C při spalování. Účinnost tohoto systému činila až 2,8 %. [8][10] Otázkou je,

kolik emitovaného záření bylo pohlceno vodním filtrem, na jakou teplotu se tento filtr ohřál (nutná cirkulace vody), zda částečně zastiňoval solární články a tím snížil využitelnou plochu, jak probíhal samotný přehřev vzduchu, nebo zda bylo potřeba přidavné vhánění vzduchu do systému.

Zhruba ve stejné době (od r. 2000) vědci Takashi a Masafumi prezentovali výsledky experimentu dvou TFCV systémů. Oba systémy používaly butanový hořák. Jeden z těchto systémů používal GaSb solární články a oxid erbia ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) jako selektivní emitor. Druhý systém používal Si solární články a oxid ytterbia ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) jako selektivní emitor. Při stejném tepelném vstupu 305 W vyprodukoval systém s GaSb články 0,25 W a systém s Si články pouze 0,11 W. Účinnost obou systémů byla velmi malá. Hlavní příčinou malých výstupních výkonů bylo špatné využití plochy (použito málo solárních článků) a malá teplota emitoru.[8]

V roce 2002 byl prezentován (Palfinger a kolektiv) TFCV systém, který používal metanový hořák, který je integrován v komerčních domácích tepelných systémech. Pro selektivní emitor bylo použito ytterbium. Dále trubice z křemenného skla, která měla eliminovat vliv spalín na článek a vodou chlazené monokrystalické křemíkové solární články s účinností 16 %. Při dodávaném tepelném vstupu 12 kW dosahoval systém účinnosti 1 %.[8]

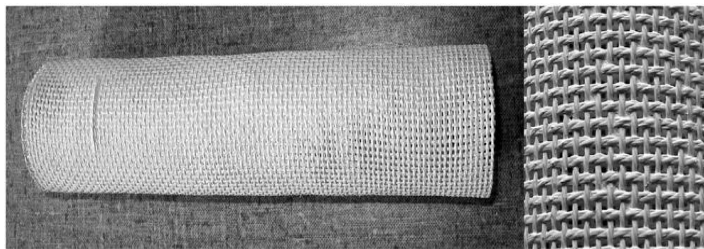
V roce 2007 přišli vědci z Paul Scherrer Institutu ve Švýcarsku s dalšími objevy. Jako substrát pro selektivní emitor byl použit křemík (Si) s pěnou karbidu křemíku ( $\text{SiC}$ ). Na tento materiál byly následně nanášeny tenké vrstvy již odzkoušeného oxidu ytterbia ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ). Jednalo se o kombinaci vlastností a materiálů šedého a selektivního radiátoru. Jako tepelný zdroj (kapacita 1,4 – 2,2 kW) byl použit butanový a metanový hořák s přísunem vzduchu (vždy vzduch/palivo 1:1,3). Systém měl opět tvar cylindru (válce). Pěna použitá pro radiátor je velmi porézní (Obrázek 3). Aby u radiátoru nepřevažovaly vlastnosti šedých radiátorů, je nanášena vrstva (50  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  a 130  $\mu\text{m}$ ) ytterbia pro docílení selektivních vlastností. [11]



**Obrázek 3:** Substrát porézní pěny Si-SiC.[11]

Druhé provedení tohoto systému spočívalo v použití vysoce porézní tkaniny vyrobené z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  korundové pěny (Nextel 440) jako substrátu, na který byla následně nanášena vrstva ytterbia (cca 50  $\mu\text{m}$ ). Svazky vláken tkaniny měly průměr asi 1 mm a mezery mezi vlákny byly cca 1 mm<sup>2</sup>. Výhodou tohoto substrátu (Obrázek 4) jsou jeho mechanické vlastnosti – dobře tvarovatelný před nanášením ytterbia. Emitor byl dlouhý 200 mm a měl průměr 50 mm. Stejně jako u dřívějších pokusů byl v obou těchto případech použit vodní filtr, z něhož bylo teplo (teplá voda) použito buď pro přehřev vzduchu, nebo pro ohřev vody (vodní tank ve vrchní části systému). Voda v tanku přitom nepřevyšovala 75 °C. V tomto případě nebyl ani zapotřebí další zdroj elektrické energie pro pohánění vodního čerpadla. Kromě vodního filtru byl použit ještě jeden filtr. Ten byl vytvořen z transparentních vodivých oxidů (TCO), přímo pro použití

s křemíkovými solárními články. Jednalo se o skleněný substrát, na který byla nanесena tenká vrstva oxidu cínu ( $\text{SnO}_2$ ) dopovaného fluorem (F). [11]



**Obrázek 4:** Substrát z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pěny. [11]

Zásadní nevýhoda těchto systémů je poréznost, resp. velikosti otvorů, které jsou dost velké a mohou tedy zapříčinit nadměrný průchod nežádoucího tepelného záření k ostatním částem systému.

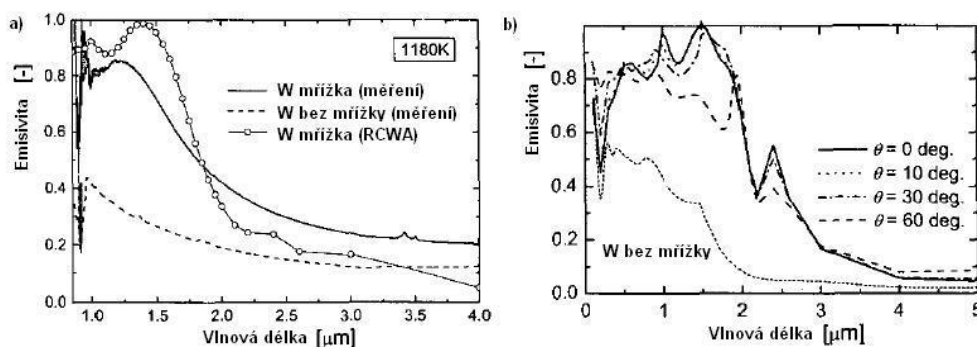
Velmi zajímavé použití TFV systému bylo aplikováno Western Washingtonskou Universitou jako součást elektromobilu. Dvoudílný sportovní elektromobil používal TFV systém za účelem udržování dobité baterie (10 kWh při 360 V; NiCd). TFV systém využíval 6,5 kW zdroj zemního plynu, který dosahoval teploty až 1 700 K a GaSb solární články. Vozidlo bylo vybaveno 53 kW elektromotorem Unique Mobility a 4 rychlostními stupni. [12]

### 2.1.2 Prototypy selektivních emitörů se strukturou

Spektrální vlastnosti používaných materiálů pro TFV emitory se liší. Začátkem 21. století se mnoho vědců začalo věnovat této problematice a snažili se přijít na to, jak docílit lepší selektivity těchto materiálů. Optické vlastnosti látek je možné částečně regulovat pomocí různých struktur, vytvořených na povrchu materiálů. Vlastnosti vytvořených struktur bylo potřeba ověřit matematicky. Na schopnost emitovat či absorbovat určité spektrum má vliv několik parametrů – optické a spektrální vlastnosti samotného materiálu, úhel dopadu záření, rozměry vytvořené struktury a perioda výskytu struktury, vliv elektromagnetických vln, plazmonové polaritony, povrchové fononové polaritony atd. Proto se využívá pro matematické propočty periodických struktur (mřížek) různých počítačových programů, které pracují na principu Metody vázaných vln (Rigorous Coupled-Wave Analysis, RCWA) nebo Metody konečných diferencí v časové oblasti (Finite-Difference Time-Domain; FDTD). Obě tyto metody jsou hojně využívány k různým propočtům. FDTD metoda je velmi často používána při řešení radioelektronických a mikrovlnných obvodů a RCWA metoda analyzuje především tří-dimenzionální mřížku a její difrakční problémy. Obě metody vycházejí ze známých zákonů a principů, používaných v různých oblastech (Kirchhoffův zákon, Maxwellovy rovnice, Helmholtzovy rovnice, Besselovy funkce, Fourierova rozložení aj.).

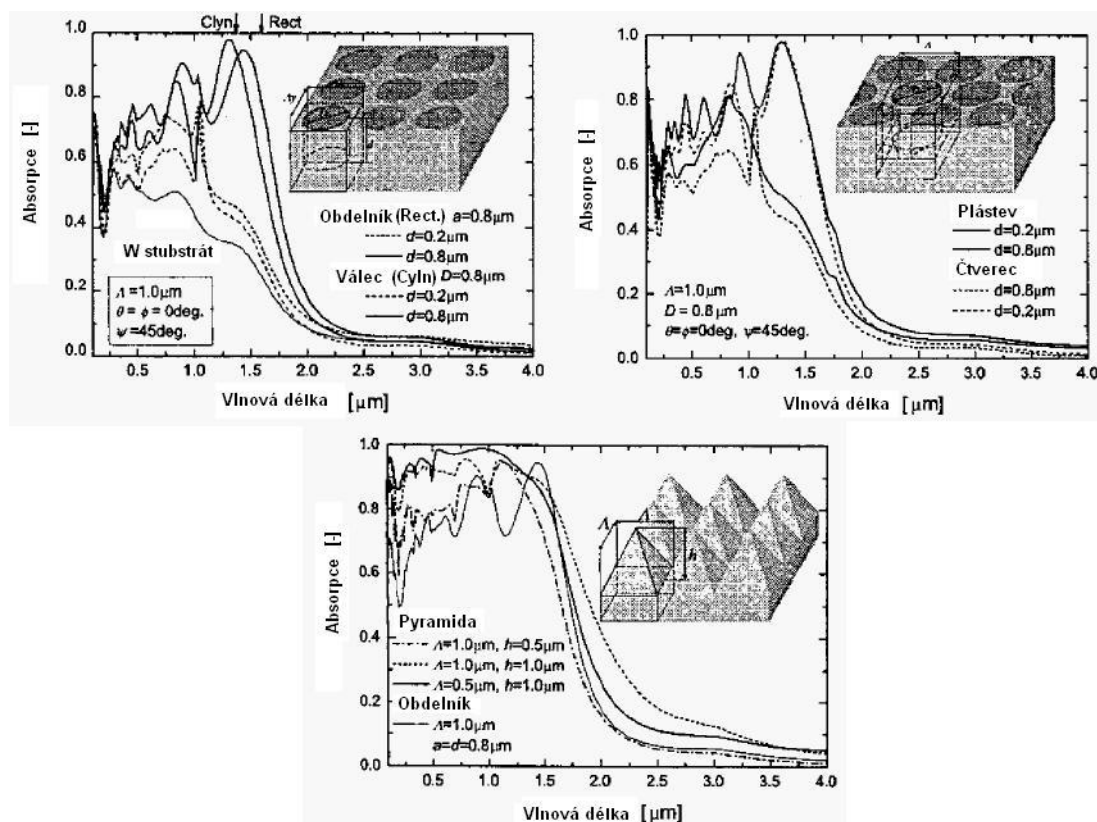
Jeden z prvních pokusů o ověření propočtů uskutečnili vědci z Toyota Technological Institutu a Tohoku University v Japonsku. Vlastnosti substrátu a mikrostruktur byly nejdříve propočítány RCWA metodou. Na základě provedených simulací, byly výsledky velmi dobré a mohly by být i v reálu použitelné pro selektivní emitör. Pro simulace byla uvažována perioda mezi jednotlivými otvory struktury 1,0  $\mu\text{m}$  a tvar struktury byl obdélníkový. Výsledky byly následně ověřeny na monokrystalickém wolframovém (W) substrátu za pomoci elektronové litografie (EB

lithography) a leptacích technik FAB (Fast Atom Beam Etching). Takto vytvořená mřížka vykazovala zvýšenou emisivitu ve viditelné oblasti (VIS) až po velkou emisivitu v blízké infračervené oblasti (NIR), což koresponduje se spektrální citlivostí GaSb článků. Výpočty závislosti struktury substrátu na směrovém úhlu ukazují, že materiál s vytvořenou mřížkou by měl být jen málo závislý na změně úhlu (Obrázek 5: ). Vědci také potvrdili, že spektrální emisivita emitoru je značně závislá na teplotě. [13] Potencionální výhodou vytvořené struktury je možnost regulovat spektrální citlivosti daného povrchu v porovnání s čistým substrátem.



**Obrázek 5:** Mikrostruktura na wolframovém substrátu: a) srovnání vypočtených a měřených hodnot; b) výpočty závislosti mřížky na směrovém úhlu. [13]

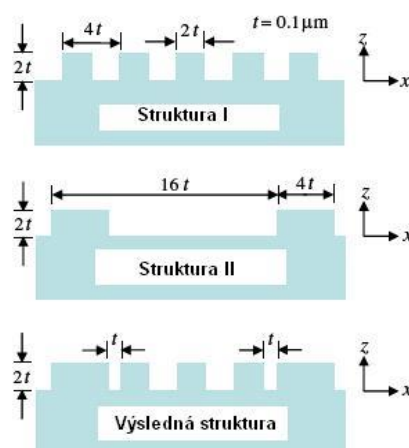
Během následujících dvou let si stejní vědci pokládali otázku, jaký vliv bude mít na emisivitu substrátu vytvoření jiného tvaru mikrostruktur. Pomocí RCWA a FDTD metod otestovali kromě obdélníkových a čtvercových (resp. kvádrových a krychlových) otvorů, také kruhové (válcové) a pyramidové struktury. Opět volili při výpočtech periodické rozmístění struktury. Na základě simulace všech zmíněných struktur dospěli k závěru, že vlastnosti mikro otvorů jsou závislé nejen na rozměrech, ale také na tvaru struktury (Obrázek 6). [14]



Obrázek 6: Srovnání vlastností mikro/nano struktur. [14]

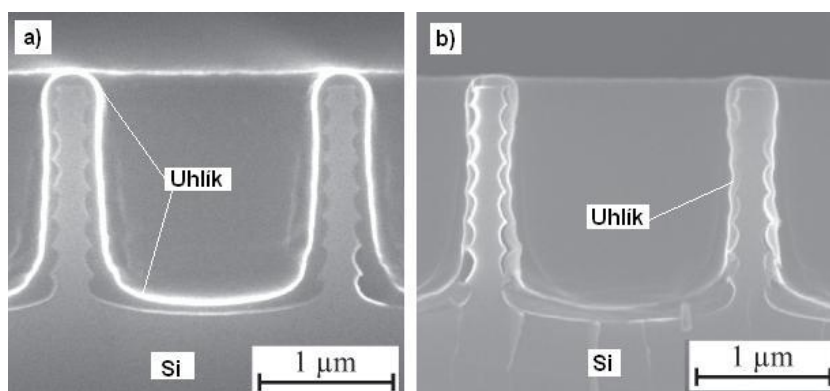
U obdélníkových, čtvercových a válcových otvorů je pouze nepatrný rozdíl. Ovšem válcové otvory mohou být uspořádány dvěma způsoby – pravidelně pod a vedle sebe nebo mohou být uspořádány jako plástev. Co se týče vlastností obou uspořádání opět je zde pouze nepatrný rozdíl. Při prvotní myšlence se uvažovalo, že rozložení ve tvaru plástve pokryje větší plochu substrátu, ovšem ne všechny otvory jsou celé. Krajní otvory jsou pouze poloviční a tím se snižuje jejich funkční význam. Neefektivnější se jeví pyramidová struktura. Bohužel stejně jako čtvercová či obdélníková, u kterých je obtížné vytvořit pravoúhlé rohy, i pyramidová je velmi obtížná pro výrobu. Na základě simulací vědci vyhodnotili válcové otvory jako nejefektivnější, co se týče reálné proveditelnosti a samotné efektivity struktury. [14]

Modifikacemi struktur se zabývalo i několik dalších vědců. Jedněmi z nich jsou vědci z National Cheng Kung University v Taiwanu, kteří se zaměřili nejen na výše zmíněné struktury, které tvoří síť otvorů v substrátu. Zaměřili se především na nanostrukturu, která není tvořena otvory, ale naopak výčnělky na substrátu (např. pomocí drážkování). [15] Výsledky simulací byly také velmi uspokojivé. Ovšem s naprosto odlišnou metodou použití struktur přišli tito vědci ve spolupráci s Georgia Institute of Technology v USA. Pomocí simulací (RCWA) vytvářeli dvě „binární“ mřížky s odlišnými periodami, které se překrývaly (Obrázek 7). Některé z vytvořených otvorů/výčnělků, mohly být spojeny v jeden a tím měla vytvořená struktura více než jednu periodu rozmístění otvorů. [16] Díky spojení těchto struktur se efektivita struktury částečně zvýšila, ale nejvíce se na výsledcích podílela Struktura I (vrchní).



**Obrázek 7:** Simulovaná výsledná struktura vzniklá z překrývání dvou jednoduchých struktur (Struktury I a Struktury II). [16]

Na univerzitě v Tokyu byl vytvořen prototyp selektivního emitoru, který byl zhotoven pomocí parylene pyrolýzy (parylene-pyrolyzed) na křemíkový substrát. Pomocí elektronové litografie a leptání byly na povrchu Si substrátu vytvořeny mikro otvory o rozměrech stran  $1,4 \times 1,4 \mu\text{m}$  a hloubkou  $2,0 \mu\text{m}$ . Na takto upravený povrch byla nanесena  $2,3 \mu\text{m}$  tlustá vrstva parylen - uhlíku (C) a následovalo nanесení  $\text{C}_x\text{F}_x$  (uhlíkovo-fluorový polymer)  $110$  až  $420 \text{ nm}$  tlusté vrstvy pomocí  $\text{C}_4\text{F}_8$  plazmatu. Takto vytvořené vrstvy  $\text{C}/\text{C}_x\text{F}_x$  byly zpracovány pyrolýzou v  $\text{N}_2$  atmosféře při teplotách až  $600^\circ\text{C}$ . Nejvyšší emisivity emitoru bylo docíleno při  $2,6 \mu\text{m}$ . Velkou nevýhodou emitoru je degradace uhlíkové vrstvy resp. jejího tvaru a tloušťky po zahřátí teplotou do  $900^\circ\text{C}$  při  $4 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  po dobu 2 hodin, ve struktuře Si jsou navíc patrné praskliny (Obrázek 8). [17]

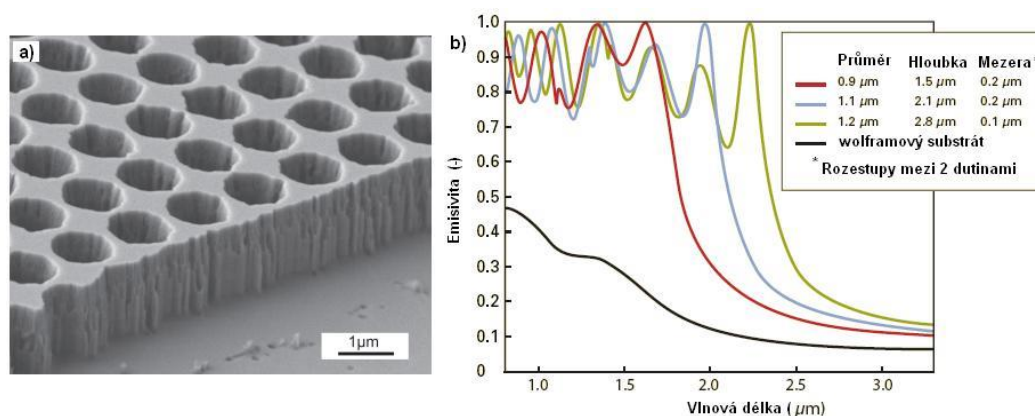


**Obrázek 8:** Prototyp emitoru s mikro otvory: a) Struktura s nanесenými vrstvami uhlíku; b) stav použitých materiálů po zahřátí. [17]

V roce 2010 zveřejnili vědci z univerzity v Tokyu výsledky prototypu emitoru, vyrobeného pro Ge FV články. Základním použitým materiálem byl křemík. Na křemíkový substrát byla pomocí elektronové litografie a leptání spojitou  $\text{SF}_6$  plazmou vytvořena struktura (čtverce). Následovalo naprášení vrstvy platiny (Pt) na zadní stranu substrátu, aby se tak předešlo propustnosti IR záření přes substrát. Posledním krokem bylo napaření vrstvy titanu (Ti) cca  $50 \text{ nm}$  na strukturovanou stranu substrátu. Proto,

aby se předcházelo tepelným ztrátám a oxidaci materiálů, byly vzorky (emitory) umístěny ve vakuové komoře. [18]

Velký úspěch v oblasti selektivních emitů zaznamenali i vědci z Massachusetts Institute of Technology v USA. Pro realizaci válcových otvorů v monokrystalickém wolframovém substrátu použili interferenční litografii (interference lithography; IL) pro vytvoření požadované masky, podle které byly následně reaktivním iontovým leptáním (reactive ion etching; RIE) vytvořeny otvory v substrátu. Účinnost přeměny tepelné energie na elektrickou se pohybovala kolem 3 %. [19][20]



**Obrázek 9:** Prototyp emitů s mikro otvory: a) Vytvořená struktura s válcovými otvory; b) emisivita v závislosti na velikosti otvorů. [20]



### 3 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Hlavním záměrem práce bylo docílení eliminace nežádoucích tepelných vlivů na fotovoltaický článek a zároveň zvýšení účinnosti termofotovoltaických systémů pomocí speciálně vyvinutého selektivního emitru. Na základě tepelných požadavků na selektivní emitor byly použity vysokoteplotní materiály. Za pomoci experimentů jsme ověřovali teoretické předpoklady a požadavky kladené na tepelné a selektivní vlastnosti emitru.

Na základním wolframovém substrátu byly odlišnými metodami (litografie a leptání, iontové odprašování) vytvářeny velmi jemné struktury s požadovanými parametry tak, abychom docílili zvýšení selektivních vlastností emitru. Cílem bylo vyvinout metodu za použití dostupných prostředků, pomocí které je možné vytvářet velice jemné struktury, jež nejsou běžně vyráběny a tím docílit požadované selektivity. Vytvořené struktury resp. otvory, plní funkci dutinových rezonátorů. Rezonanční vlastnosti otvorů byly nejdříve simulovány a následně experimentálně ověřeny. Vytvořené struktury i základní substrát byly průběžně pozorovány pomocí mikroskopie a byly podrobeny zkouškám emisivity. Na základě vytvořených struktur odlišnými metodami a porovnáním výsledků, byla zvolena nejefektivnější metoda pro tvorbu těchto struktur.

V další části experimentu jsme se zaměřili kromě wolframu i na vysokoteplotní keramické materiály (oxidové keramiky). Některé z těchto keramických materiálů byly navíc obohaceny o malé množství lanthanoidu, který jim propůjčil potřebné selektivní vlastnosti. Na vybrané vysokoteplotní keramické materiály byly za pomoci magnetronového naprašování naneseny různé tloušťky tenkých vrstev wolframu, které měly za úkol podpořit selektivně tepelné vlastnosti. Wolframové vzorky se strukturou i bez ní, stejně jako vzorky vysokoteplotních keramik s tenkými vrstvami, byly podrobeny environmentálním zkouškám a následně analyzovány prostřednictvím mikroskopie a prvkové analýzy, abychom zjistili případné povrchové změny, změny struktur, nárůsty oxidových či jiných vrstev a mohli zhodnotit odolnost těchto materiálů v konkrétních podmínkách.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část disertační práce je rozdělena do dvou hlavních částí. První z nich se věnuje použitým metodám při přípravě vzorků, výrobě struktur a vytváření tenkých vrstev. Druhá část se zaměřuje na výsledky v jednotlivých etapách realizace.

### 4.1 Metody přípravy vzorků

Z válcovaného wolframového plátu byly vyřezány vzorky za použití metody řezání vodním svazkem. Vzorky prošly následně metodami povrchových úprav, aby se docílilo co nejefektivnějšího snížení drsnosti povrchu vzorku. Pro tyto účely bylo použito lapování, elektrochemické leštění a iontové odprašování. Po docílení požadované drsnosti, byly vytvářeny mikro/nano struktury pomocí metod iontového odprašování a RIE. Postupně zhotovované vzorky v jednotlivých fázích, byly podrobovány analýzám pomocí mnoha metod. Jedna z etap vývoje se zaměřila také na kombinaci HT (High Temperature) vysokoteplotních keramických materiálů a wolframu.

Vzorky byly rozděleny do třech sad, z nichž první sada obsahovala wolframové vzorky větších rozměrů (20 x 20 mm) a sloužily primárně k optimalizaci postupů povrchových úprav různými metodami za účelem dosažení co nejnižší drsnosti povrchu. Docílení nízké drsnosti povrchu bylo klíčovou složkou pro další postupy.

Druhá sada obsahovala rovněž wolframové vzorky, ovšem tentokrát již menších rozměrů (10 x 10 mm), aby bylo možné realizovat více pokusů s vytvářením konkrétních mikro/nano struktur. Třetí sada vzorků byla již složena z vybraných vysokoteplotních keramických materiálů, na něž byly nanášeny TV (tenké vrstvy) wolframu, za účelem zvýšení efektivity termofotovoltaických systémů pro HT oblasti použití.

Pro lepší orientaci je první sada vzorků dále označována jako „A“, druhá sada vzorků jako „B“ a třetí sada vzorků jako „C“.

#### 4.1.1 Řezání vzorků

Z válcovaného wolframového plátu byly řezány dvě sady vzorků – větší „A“ a menší „B“. Pro účely řezání byla zvolena metoda řezání vodním svazkem/paprskem, jelikož oproti mechanickému řezání, tato metoda nezanechává zbytkové otřepy řezaného materiálu a řez je mnohem čistší a přesnější.

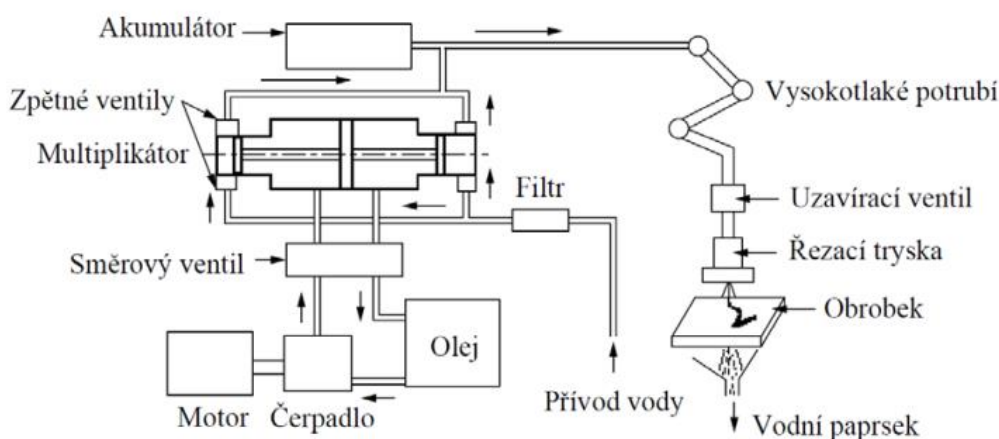
##### 4.1.1.1 Princip řezání vodním paprskem

Za pomoci vysokotlakého vodního paprsku s určitou kinetickou energií dochází k dělení materiálu obrobku pomocí obrušování vysokotlakým vodním paprskem. Pracovním médiem je zde většinou voda, jež může být obohacena o příměs abraziva a aditiv, které

zvyšuje účinnost řezu. Voda je stlačována na vysoké tlaky, dosahující až 650 MPa za pomoci speciálních tlakových čerpadel. Součástí zařízení je rovněž hydraulická jednotka s násobičem tlaku (multiplikátorem), dále pak filtry, ventily, potrubí pro rozvod vody, systémy pro dávkování abraziva, řezací hlavice (tryska) a zařízení pro její pohyb, řezací rošt pro obrobek, lapače nečistot a systém pro zachyt vody.

Velice důležitou částí zařízení je také systém pro úpravu vody, který má významnou úlohu v životnosti trysky, která se může zanášet v důsledku příliš tvrdé vody, nečistot ve vodě a podobně. Použitá voda pro řezání by měla být deionizovaná a demineralizovaná. K životnosti řezací hlavice přispívá rovněž použitý materiál vnitřní části trysky, jímž bývá nejčastěji slinutý karbid, korund, safír či diamant. [27] Celý mechanismus řezání vodním paprskem je řízen NC (Numerical Control) nebo CNC (Computerized Numerical Control) systémy.

Při řezání dochází v určité hloubce obrobku ke zpomalování paprsku, na což má velký vliv posuvová rychlost paprsku, druh a tloušťka materiálu obrobku, což vede ke vzniku rýhování a ovlivnění přesnosti a kvality řezu. I přesto tato metoda dosahuje velmi vysoké účinnosti.



Obrázek 10: Schéma systému WJM. [27]

#### 4.1.2 Povrchové úpravy

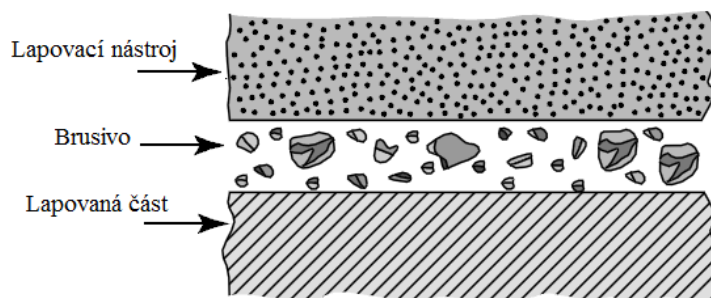
Pro účely disertační práce byly použity dvě metody pro úpravu povrchu, jimiž jsou lapování a elektrochemické leštění.

##### 4.1.2.1 Lapování

Metoda lapování je jednou z dokončovacích technologií obrábění povrchů. Tyto metody se odlišují jednak použitými přístroji a nástroji a také množstvím úběru materiálu, tj. drsnost, na kterou se během úpravy povrchu požadujeme dostat.

Lapování je jedna z metod, při které lze docílit nejmenší drsnosti povrchu vzhledem k ostatním mechanickým metodám obrábění povrchu. Tato metoda se hodí pro úpravu

měkkých i tvrdých materiálů. Hlavním principem této metody je úběr materiálu za pomoci zrn použitého brusiva, které je součástí měkké pasty nebo je součástí kapaliny k tomu určené. Pasty či kapaliny se přivádějí mezi obrobek a nástroj a za pomoci mechanického pohybu při určitém tlaku a potřebném čase dochází k odstraňování mikro-nerovností pomocí zrn. Tím se mění i drsnost povrchu obrobku.



Obrázek 11: Lapování. [28]

Lapování můžeme rozlišit na hrubovací, jemné a velmi jemné, což je dáno rozsahem drsnosti povrchu, jehož má být docíleno. Vše závisí na množství a hrubosti zrn v lapovacích pastách/kapalinách.

Tabulka 2: Druhy lapování. [29]

Lapování	Drsnost povrchu $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )
Hrubovací	0,16 ÷ 0,40
Jemné	0,08 ÷ 0,16
Velmi jemné	0,01 ÷ 0,04

Procesu lapování většinou předchází proces broušení, kdy se obrobek před-upraví. Pokud proces broušení před lapováním není potřebný a požadavek na drsnost je vysoký, užívá se vícestupňové lapování, kdy se postupně zmenšuje zrnitost brusiva, rychlost obrábění a přítlak. Klíčovými faktory při lapování jsou především doba, rychlost a přítlak. Nejčastěji používanými zrny v lapovacích přípravcích bývá korund, karbid křemíku, karbid bóru, diamant, ale oxid železitý nebo vídeňské vápno. Použití zrn je rozlišeno jednak dle požadované výsledné drsnosti povrchu, ale také podle tvrdosti lapovaného materiálu.

#### 4.1.2.2 Elektrochemické leštění

K nekonvenčním metodám obrábění povrchů patří rovněž elektrochemické leptání/leštění. Jedná se o skupinu metod, jež nevyužívají prioritně mechanickou práci k docílení žádaného úběru materiálu. Pro úpravu povrchu se používají fyzikální, chemické nebo fyzikálně-chemické principy. Elektrolytické leštění je proces, při kterém dochází za pomoci průchodu proudu k odstraňování kovu.

Princip elektrochemického (někdy také označováno elektrolytické) leštění spočívá v tom, že se vzorek, jež požadujeme leštit, zapojí jako anoda a ponoří se do vhodného lešticího elektrolytu. Zároveň je přítomna i katoda, která bývá z materiálu, který s použitým elektrolytem chemicky nereaguje, čímž nedochází k jeho rozpuštění a kontaminaci leštěného vzorku. Katoda i anoda jsou ponořeny do elektrolytu a tvoří elektrický obvod. Množství kovu odstraněného ze vzorku je přímo úměrné proudu a době působení. V průběhu elektrochemického leštění, se v místech výstupků na povrchu dosahuje velmi vysoké proudové hustoty a tím dochází k jejich rozpouštění. Leštěný vzorek může být vložen do okna, kde je pouze část jeho plochy vystavena působení procesu leštění, nebo může být částečně či celý ponořen do lázně s elektrolytem. Důležitým parametrem při leštění je kromě použitého elektrolytu, rovněž pracovní teplota použitého elektrolytu, napětí a čas, při němž dochází k lešticímu procesu.

## **4.2 Metody výroby struktur**

Při výrobě struktur byly použity dvě zvolené metody, jimiž jsou fokusovaný iontový svazek a reaktivní iontové leptání.

### **4.2.1 Fokusovaný iontový svazek (FIB)**

Fokusovaný iontový svazek vytváří usměrněný tok ionizovaných atomů a fokusuje je na vzorek. Urychlené ionty v místě dopadu a jeho blízkém okolí způsobují vedle dalších procesů i vyražení atomů z materiálu. I když lze jako zdroj iontů v principu použít téměř jakýkoli prvek nebo slitinu, většinou jsou preferovány kovy s nízkým bodem tání. Iontové zdroje, které pracují s tekutým kovem, označujeme jako LMIS. Tyto zdroje emitují ionty těžších kovů, které se dají fokusovat do svazku o průměru menším než 10 nm při dostatečné proudové hustotě pro přímé mikro-obrábění. Téměř všechny kovy, které mají relativně nízký bod tání a nízkou reaktivitu mohou být využity pro LMIS. V naprosté většině těchto zařízení je zdrojem iontů gallium (Ga). Využití slitin jako zdroje iontů komplikuje nutnost použít hmotnostního separátoru pro zamezení výskytu částic různých hmotností i náboje ve svazku, a tím umožnit fokusaci všech iontů do stejného místa. Preference Ga před jinými prvky je důsledkem řady technických výhod, jež usnadňují konstrukci LMIS (liquid metal ion source). Mezi ně patří například nízká teplota tání (30 °C). Navíc mají ionty Ga relativně vysokou hmotnost na to, aby umožnily vyražení i těžších prvků, ze kterých může být vzorek a přerušily i silné chemické vazby jako např. v diamantu. [31]

### **4.2.2 Reaktivní iontové leptání (RIE)**

RIE je metoda suchého leptání, která používá chemicky reaktivní plazmu k odstranění materiálu z povrchu vzorku. Plazma je generována za nízkého tlaku (vakua) elektromagnetickým polem a celý proces probíhá v uzavřené komoře za přítomnosti

jednoho či více plynů. Vysokoenergetické ionty dopadají na povrch vzorku a reagují s ním. Tato metoda je výrazně rychlejší oproti běžnému chemickému leptání či jiným metodám. Protože iontové bombardování je směrové, má RIE anizotropní charakter se sníženou rychlostí bočního leptání a vertikálními (nebo téměř vertikálními) bočními stěnami. RIE je velice vhodnou metodou pro účely vytváření jemných a motivů či náročných struktur. RIE je nezávislé na krystalových rovinách vzorku, a proto lze vyrobit jakýkoli tvar, na rozdíl od anizotropního leptání za mokra. [32]

### **4.3 Metody výroby tenkých vrstev**

Při výrobě tenkých vrstev jsme se zaměřili na metodu magnetronového naprašování.

#### **4.3.1 Magnetronové naprašování**

Magnetronové naprašování je založeno na principu bombardování terče (katody), jímž je naprašování materiál, k němuž dochází na základě vzniku doutnavého výboje, který se zapálí mezi katodou a anodou (vodivý stůl se vzorkem). V důsledku magnetického pole dochází k zakřivení přímočarého pohybu elektronů výboje do spirál a tím je docíleno zefektivnění ionizace pracovního plynu. Pracovním plynem bývá nejčastěji argon. Po zažehnutí výboje vzniká za přítomnosti argonu svítivá plasma, částice jsou elektrickým polem urychlovány a směrovány na terč. Z terče díky značné kinetické energii mohou vyrážet jednotlivé atomy daného materiálu a ty prolétávají prostorem a dopadají na vzorek, čímž dochází k vytváření tenké vrstvy na povrchu vzorku.[33]

### **4.4 Výsledky experimentů**

#### **4.4.1 Povrchové úpravy a příprava vzorků**

##### **4.4.1.1 Řezání vzorků**

Z válcovaného plechu wolframu 99,95 % o tloušťce 1 mm byly za pomoci vodního svazku nařezány čtvercové vzorky o rozměrech 20 x 20 mm a kruhové vzorky o průměru 3". V sadě vzorků A. Řezání probíhalo na zařízení Water Jet Sweden NC4030T společností Aquadem, s. r. o.

Z nabízených možností řezání wolframového substrátu připadaly v úvahu mechanické řezání, řezání laserem a řezání vodním svazkem. Při výběru metody byly brány v potaz jednak časová náročnost, dostupnost technologie, účinnost provedení vzhledem k použitému materiálu a mnoho dalších faktorů.

U vodního svazku je velice vysoká přesnost řezu i pro tvrdé a silné materiály bez ohledu na řezaný tvar. Samotné provedení řezu je vysoce efektivním a ekologickým procesem, řezaná hrana a plocha nepotřebují další opracování, jak je tomu u jiných metod, navíc díky studenému řezu nedochází k pnutí materiálu, čímž je zachována

látková stabilita a materiál není tedy ani ovlivňován z pohledu fyzikálních či chemických procesů.

Při řezání sady vzorků A, došlo k mírnému odloupenutí vrchní vrstvy vzorku, což je přičítáno způsobu, jakým byl wolframový plát vyroben. U řezání sady B, byl tento jev o něco menší.

### 4.4.1.2 Mechanické lapování vzorků

Protože pro další postupy vytváření mikro/nano struktur je velmi důležitá co nejnižší drsnost povrchu vzorků, byly změřeny drsnosti za pomoci profilometru a AFM před a po lapování. Mechanické lapování vzorků sady A probíhalo na ÚPT AV na přístroji MTH Kompakt 1031 s poloautomatickým nástavcem APX 010, určeného pro metalografické výbrusy.

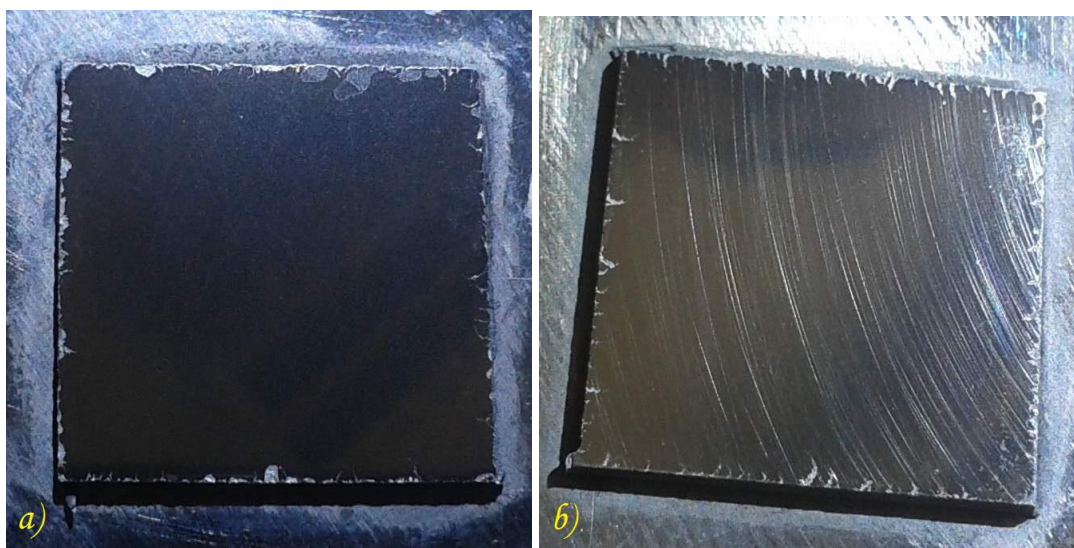


Obrázek 12: MTH Kompakt 1031.

Vzorky se přilepily na horní nástavec a na dolní nástavec se přidělal brusný papír se zrnitostí 800, 400 a 40 (korund), o průměru kotouče 230 mm. Tyto kotouče byly samy o sobě neúčinné, proto se přešlo k procesu lapování pomocí past, kdy byly nanášeny diamantové lapovací pasty od společnosti Diamapa s hrubostí zrn 25  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  a 1  $\mu\text{m}$  spolu s průběžným zvlhčováním brusného povrchu pro lepší kluznost a odvod tepla. Pro lapování se osvědčil jako nejlepší střední přítlak, tj. 40 N. Při nižších

přítlačích (20 N) nedocházelo k požadovanému efektu a při větších přítlacích docházelo k přílišnému vytlačování a odplavování pasty.

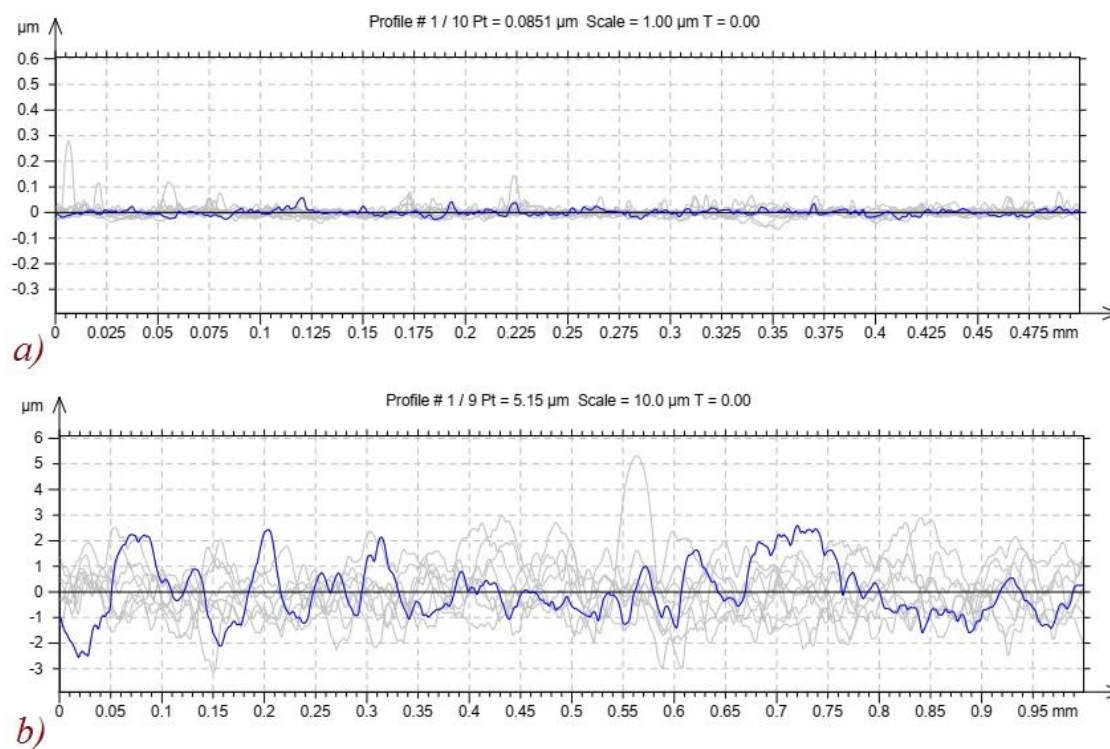
Lapování se provádělo ve dvou fázích – hrubá a jemná, na vzorcích čtvercových, i na vzorcích kruhových (sada A). Neoptimálnějšího stavu v první fázi (hrubá fáze) bylo dosaženo použitím 20  $\mu\text{m}$  pasty, přítlaku 40 N a dobou lapování 4 dny, přičemž se po několika hodinách vždy musel proces pozastavit, doplnit lapovací pasta a pootočit vzorek, aby nedocházelo pouze k částečné úpravě povrchu vzorku, kdy se po delší době projeví rýhy v jednom směru (Obrázek 13).



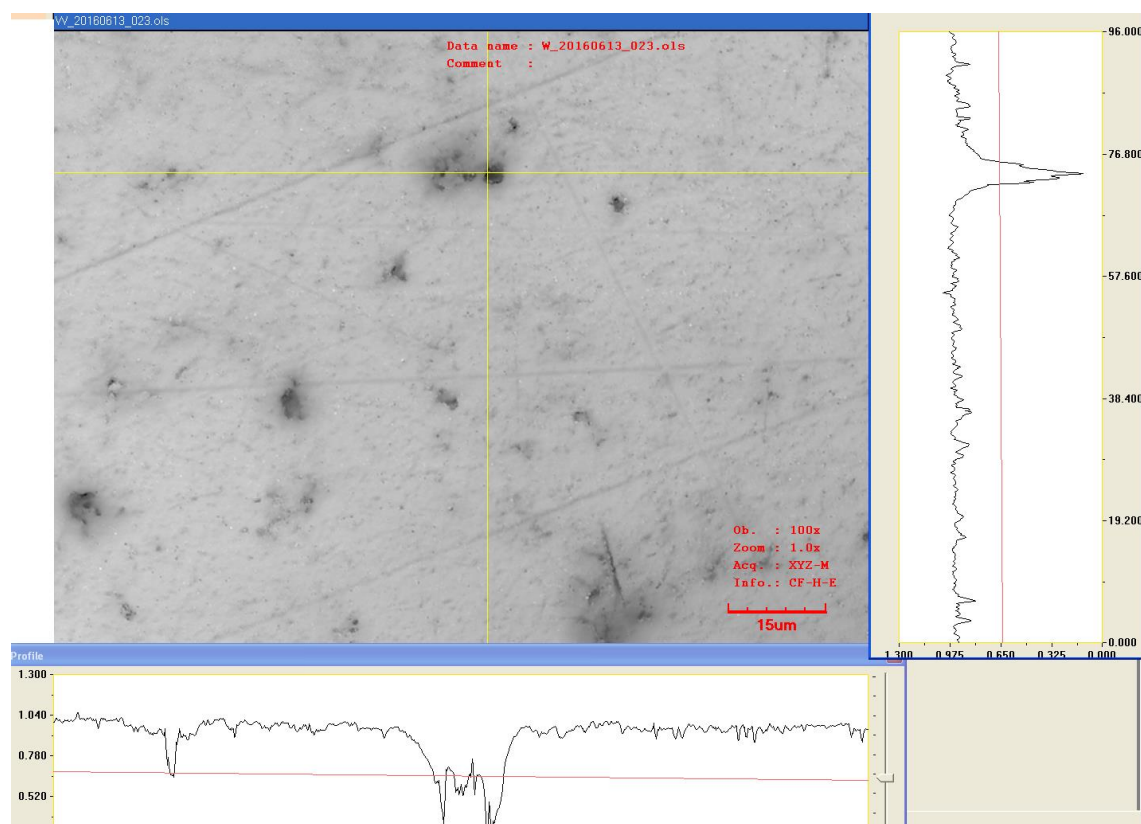
**Obrázek 13:** Wolframový vzorek sady A: a) před lapováním, b) po lapování 20  $\mu\text{m}$  pastou.

Po hrubé fázi jsme přešli na fázi jemného lapování, abychom odstranili případné rýhy, vzniklé hrubým lapováním a sjednotili tak povrch co nejvíce. Pro jemnou fázi se osvědčila 1  $\mu\text{m}$  pasta, opět za stejných podmínek, jako tomu bylo při hrubé fázi. Jak je vidět na obrázku (Obrázek 15), po dokončení jemné fáze, jsme se dostali na průměrnou drsnost  $R_a = 11,46 \text{ nm}$ , kdy bylo provedeno vždy 10 odečtů v lince délky 1 mm. Původní drsnost vzorku před lapováním se pohybovala okolo 600 nm.





Obrázek 14: Drsnosti povrchu wolframového vzorku sady A: a) leštěný; b) neleštěný.



Obrázek 15: Wolframový vzorek sady A: Profil po jemném dološtění 1 μm pastou.

Na 3" vzorcích se objevovaly stále značné prohlubně, které se díky prodloužení doby lapování částečně snížily. I přes to, lapování malých vzorků bylo mnohem úspěšnější, protože docházelo k mnohem rovnoměrnějšímu lapování, než u vzorků větších.

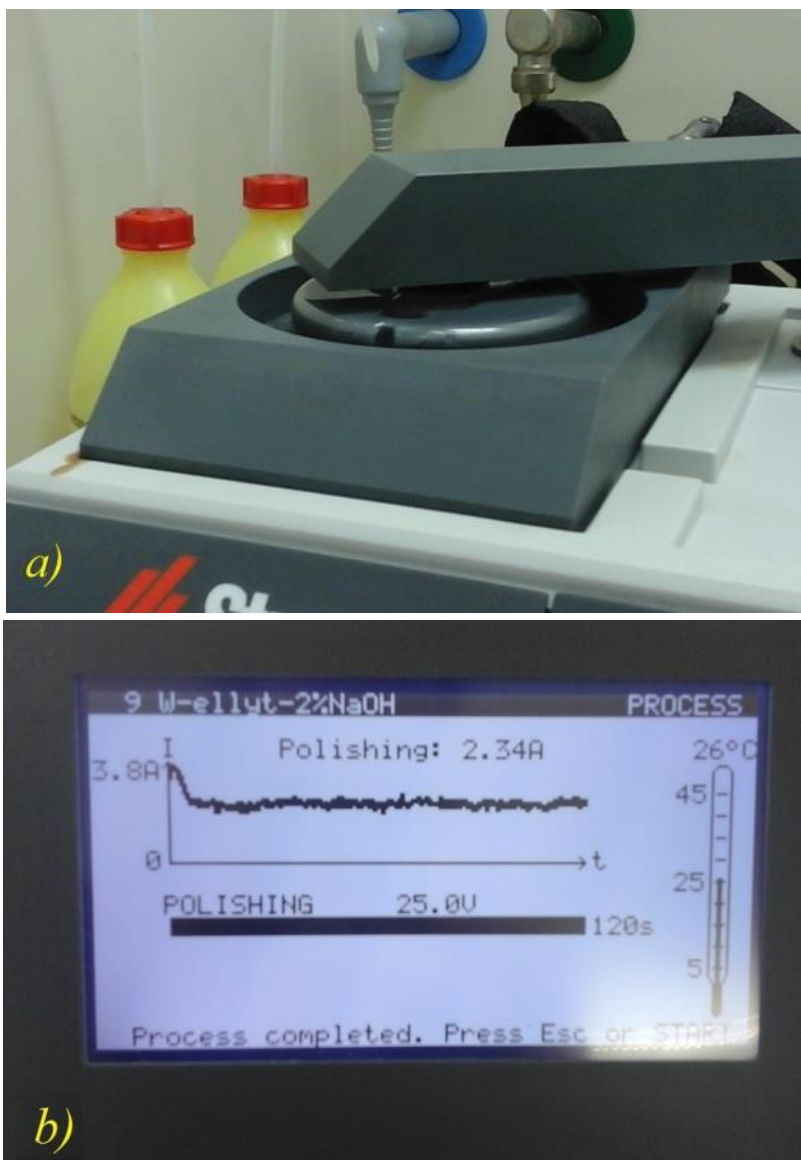
### 4.4.1.3 Elektrochemické leštění vzorků

Pro srovnání jsme vzorky také podrobili procesu elektrochemického leštění. Tato metoda leštění byla realizována v laboratořích Ceitec ve spolupráci s Ing. Ondřejem Manem, Ph.D. Pro elektrochemické leštění byl použit přístroj LetroPol-5. Přístroj je určen pro leštění a leptání metalografických vzorků. Předem se spustí funkce skenování rozsahu napětí a tím se zjistí křivka hustoty proudu, která slouží pro určení správného napětí při leštění a leptání. Zařízení obsahuje databázi s postupy pro různé materiály, ale wolfram je jeden z materiálů, jehož leštění a leptání se provádí experimentálně, jelikož není v databázi zahrnut. V průběhu celého procesu je pomocí měřicího a řídicího systému, jež je součástí zařízení, kontrolována teplota elektrolytu. Součástí sestavy je rovněž recirkulační chladič Lauda RP 870, který dokáže dosáhnout teploty elektrolytu až do  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Leštěný povrch vzorku je vystaven elektrolytu skrze otvor v masce nebo v případě potřeby je elektrolyt v externí nerezové nádobce a do něj je vzorek ponořen.



**Obrázek 16:** Pracoviště pro elektrochemické leštění.

Pro leštění jsme použili neleštěné vzorky ze sady A. Leštění bylo provedeno skrze masku, odpovídající rozměrům vzorků. Leštění probíhalo s pomocí 2% roztoku NaOH, při napětí 25,0 V po dobu 120 s, při teplotě elektrolytu 26 °C. Tyto hodnoty byly zvoleny na základě dřívějších zkoušek leštění wolframových vzorků a pro dané účely se jeví jako nejlepší.



**Obrázek 17:** Elektrochemické leštění: a) lešticí jednotka; b) proces leštění.

Před elektrochemickým leštěním byly u vzorků změřeny drsnosti povrchu pomocí profilometru na 10 místech. Neleštěný vzorek měl průměrnou drsnost  $R_a = 599,22$  nm, po elektrochemickém leštění se drsnosti pohybovaly kolem  $R_a = 405,8$  nm. Vezmeme-li v úvahu dobu elektrochemického leštění oproti mechanickému, je bezesporu tento proces rychlejší, bohužel pro dosažení co nejnižší drsnosti povrchu by

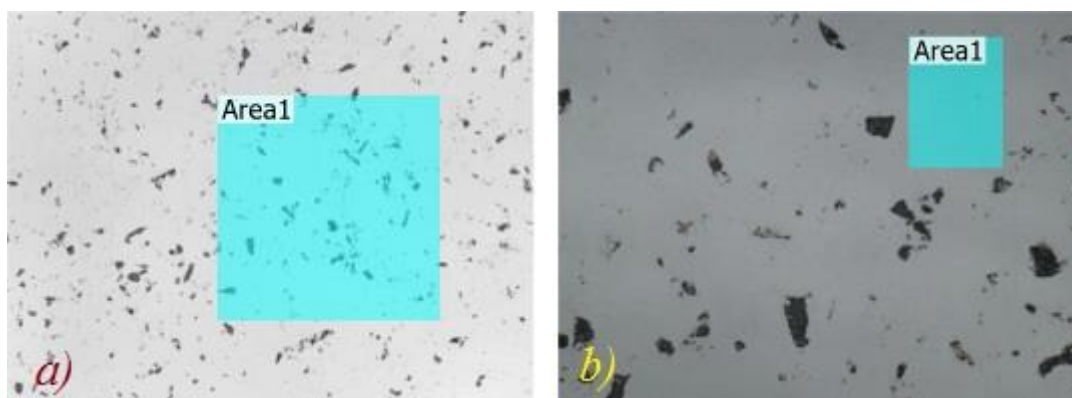
si u tohoto materiálu vyžadoval samotný proces odladění postupu mnohem delší čas. Dalším limitujícím faktorem u elektrochemického leštění jsou rozměry vzorků, jež mohou být opracovávány vzhledem k použitému zařízení.

#### 4.4.1.4 Řezání a leštění vzorků sady B

Jelikož proces mechanického lapování na sadě A se nám osvědčil, ale vzhledem k použitému zařízení byl časově poměrně náročný, zvolili jsme pro předúpravu povrchu vzorků sady B obdobné postupy řezání a mechanického lapování, ovšem tentokrát veškeré procesy probíhaly ve společnosti Thermo Fisher Scientific, kde pro tyto účely mají profesionální lapovací zařízení a mnohem více propracované postupy jednotlivých procesů.

Vzorky jsme následně podrobily měření drsnosti v linii i v ploše, abychom dostali co nejucelenější přehled o drsnosti povrchu daných vzorků sady B. Při pohledu na vzorky pod optickým/laserovým mikroskopem (Keyneck) bylo patrné, že povrch není zcela rovnoměrný. Proto při měření v ploše (Obrázek 18) i v linii (Obrázek 19) byly vždy zvoleny dvě odlišné oblasti – jedna s patrným malým výskytem nerovností a druhá s výrazně větším výskytem nerovností.

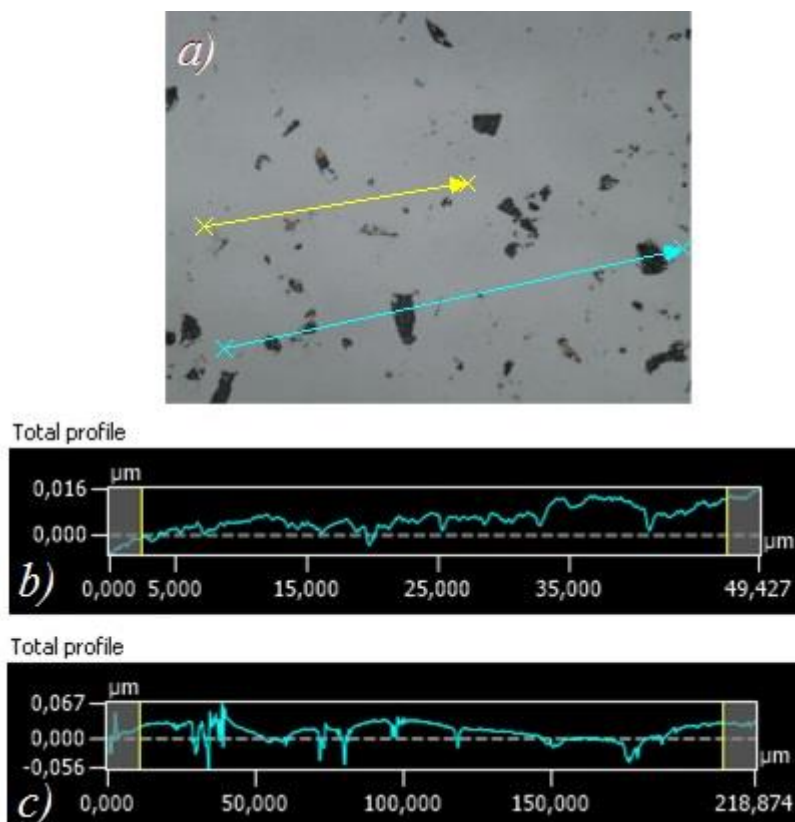
U měření drsností v ploše jsme se dostali na rozmezí  $R_a = 8$  nm pro plochy s malou nerovností a  $R_a = 23$  nm pro plochy s větší nerovností.



**Obrázek 18:** Drsnost v ploše (laser + optical) u wolframového vzorku sady B: a) plocha s větší nerovností (x50); b) plocha s malou nerovností (x150).

U drsností v linii jsme se dostali na rozmezí  $R_a = 3$  nm pro plochy s malou nerovností a  $R_a = 34$  nm pro plochy s větší nerovností.





**Obrázek 19:** Drsnost wolframového vzorku sady B v linii: a) žlutá – linie s malou nerovností povrchu; modrá – linie s velkou nerovností povrchu (x150); b) celkový profil malých nerovností v linii; c) celkový profil větších nerovností v linii.

#### 4.4.2 Mikro/nano struktury

Při navrhování a vytváření struktur pro zlepšení emisivity ve VID a NIR spektru, vycházeli z principu vlnovodů, jež jsou na základě svých rozměrů schopny rezonovat na určité vlnové délce. Provedli jsme výpočty kruhových dutin, jež mají plnit funkci vlnovodů tak, aby se co nejvíce blížily potřebám běžně dostupných křemíkových FV článků, jež pokrývají především VID a případně NIR spektrum.

Vycházeli jsme tedy ze šířky zakázaného pásu  $E_g$  křemíkového FV článku, kde  $E_g = 1,11$  eV. Na základě této hodnoty jsme mohli určit požadovanou rezonanční vlnovou délku  $\lambda_{nm}$  [nm]

$$\lambda_{nm} = \frac{h \cdot c}{E_g} = \frac{4,357 \cdot 10^{-15} \cdot 2,998 \cdot 10^8}{1,11} = 1,117 \mu\text{m} \quad (3.1)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta [eV],  $c$  rychlost světla [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ] a  $E_g$  šířka zakázaného pásu. Z vypočtené hodnoty rezonanční vlnové délky jsme byli již schopni vypočítat potřebný průměr válcové dutiny  $D$  [nm]. Výpočet průměru válcové dutiny odvodíme ze vzorce

$$\lambda_{nm} = \frac{\pi D}{\rho_{nm}} \text{ nebo } \frac{\pi D}{\rho'_{nm}}, \quad (3.2)$$

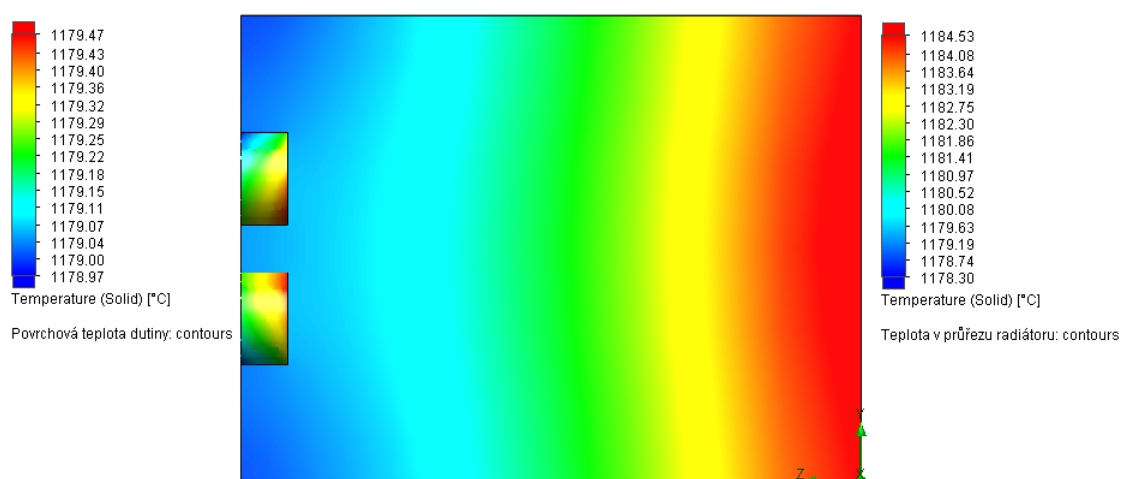
kde  $D$  je průměr válcové dutiny,  $\rho_{nm}$  a  $\rho'_{nm}$  značí  $m$ -tý nulový bod  $n$ -té Besselovy funkce  $J_m$ . Nejmenší možné hodnoty těchto parametrů udávají mezní vlnovou délku  $\lambda$  [36]. Pomocí Besselových funkcí je možné řešit řadu úloh, které mají rotační nebo sférickou symetrii. V optických systémech, jako jsou námi požadované struktury, je častá rotační symetrie. Po odvození tedy dostáváme

$$D = \frac{\lambda_{nm} \cdot \rho}{\pi} = \frac{1,117 \cdot 1,841}{\pi} = 0,655 \mu\text{m} \quad (3.3)$$

kde  $\rho$  je konstanta určená z kořene Besselovy funkce prvního řádu a  $\pi$  je Ludolfovo číslo (3,14). Konstanta  $\rho$  koresponduje k vidu TE<sub>11</sub> (transversálně elektrická vlna), který je v dutině videm dominantním [36]. Ideální rozměry struktury by tedy měly mít průměr dutin 655 nm, hloubku dutin 440 nm a periodu max. 1  $\mu\text{m}$ . Hloubka dutiny byla stanovena experimentálně, na základě poznatků z dostupných dosavadních zahraničních experimentů, získaných pomocí simulací.

Vzhledem k finanční náročnosti použitých materiálů a procesů, jsme před samotným fyzickým vytvářením struktur provedli simulace, abychom viděli, jak by měla v reálu fungovat požadovaná mikro/nano struktura z pohledu rezonance ve struktuře. Simulace probíhala pomocí Software Solidworks 3D CAD.

Pro tyto účely jsme využili modul Solidworks Flow Simulation a pomocí něj pozorovali šíření tepla v selektivním radiátoru. Flow Simulation pracuje s metodou konečných objemů FVM (Finite Volume Method), jež pracuje na principu rozdělení dané oblasti na konečný počet malých objemů pomocí sítě. Pro účely simulace byl definován wolframový materiál o tloušťce 1 cm při teplotě zdroje 1200 °C, což odpovídá rozsahu pracovních teplot radiátoru.

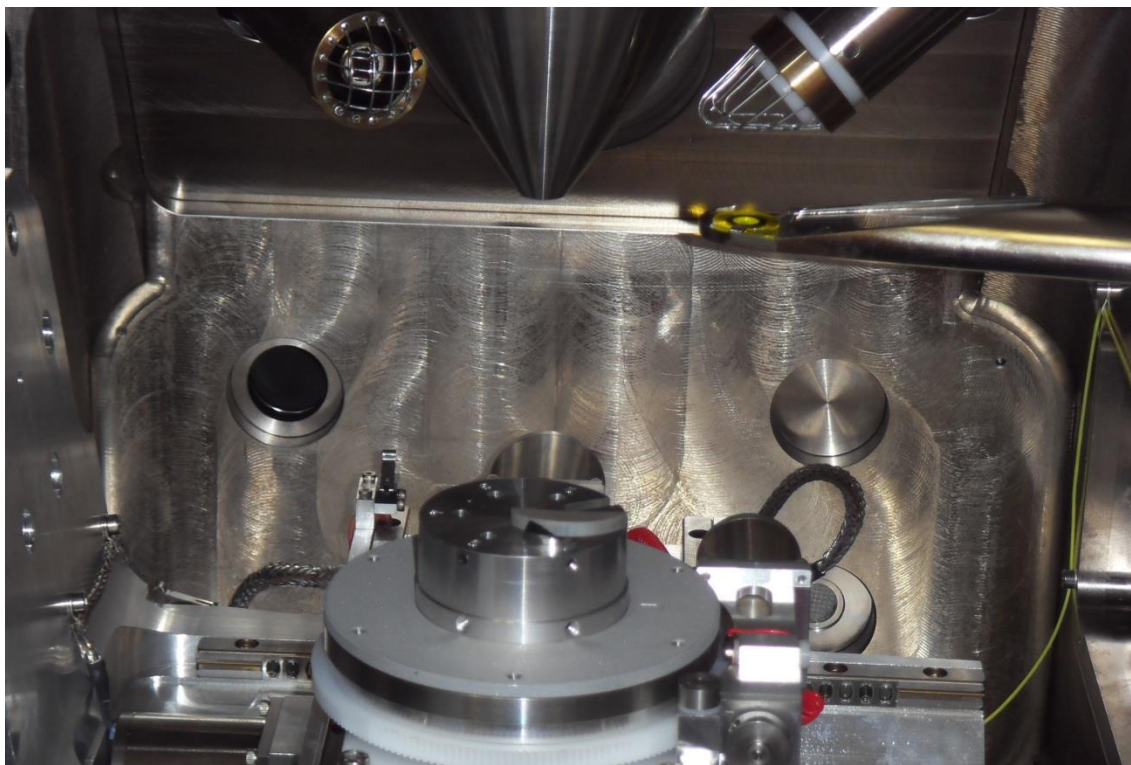


**Obrázek 20:** Simulované zahřívání wolframovvého emitoru s mikro/nano strukturou.

Na základě provedené simulace je vidět šíření tepla v dutinách oproti okolí, z čehož se můžeme domnívat, že skutečně dochází k předpokládané rezonanci uvnitř dutin. Na základě výpočtu a simulace jsme struktury realizovali již fyzicky, přičemž fyzické vytváření struktur jsme rozdělili do dvou částí, a to na struktury vytvořené fokusovaným iontovým svazkem (FIB) a na struktury vytvářené reaktivním iontovým leptáním (RIE).

#### 4.4.2.1 Fokusaný iontový svazek

Vytváření struktur fokusovaným iontovým svazkem bylo realizováno na Ústavu fyziky VUT v Brně za pomoci Ing. Pavla Škarvady, Ph.D. na zařízení Lyra3. Struktury byly vytvářeny na dvou materiálech –  $\text{ZrO}_2\text{-3mol\%Y}_2\text{O}_3$  (dále TZ3YB) a neleštěném wolframu ze sady vzorků A. Pro samotný proces iontového odprašování je velice důležitá elektronová vodivost odprašovaného materiálu. TZ3YB má sice velkou iontovou vodivost a reaguje velmi dobře na vysoké teploty, elektronová vodivost je oproti tomu velmi malá. Proto jsme povrch vzorku pokovili TV hliníku za pomoci magnetronového naprašování (102 nm; tlak 1 Pa; výkon 0,5 kW; pracovní plyn argon). Vzorek je část kruhu o rozměrech (3,25 x 24,41 x 6,67) mm. Cílené rozměry struktury, vytvářené na vzorku TZ3YB se měly pohybovat o průměru otvorů 0,8 – 1,7  $\mu\text{m}$ , hloubce 0,2 – 1,5  $\mu\text{m}$  a periodě menší, než je průměr otvoru.

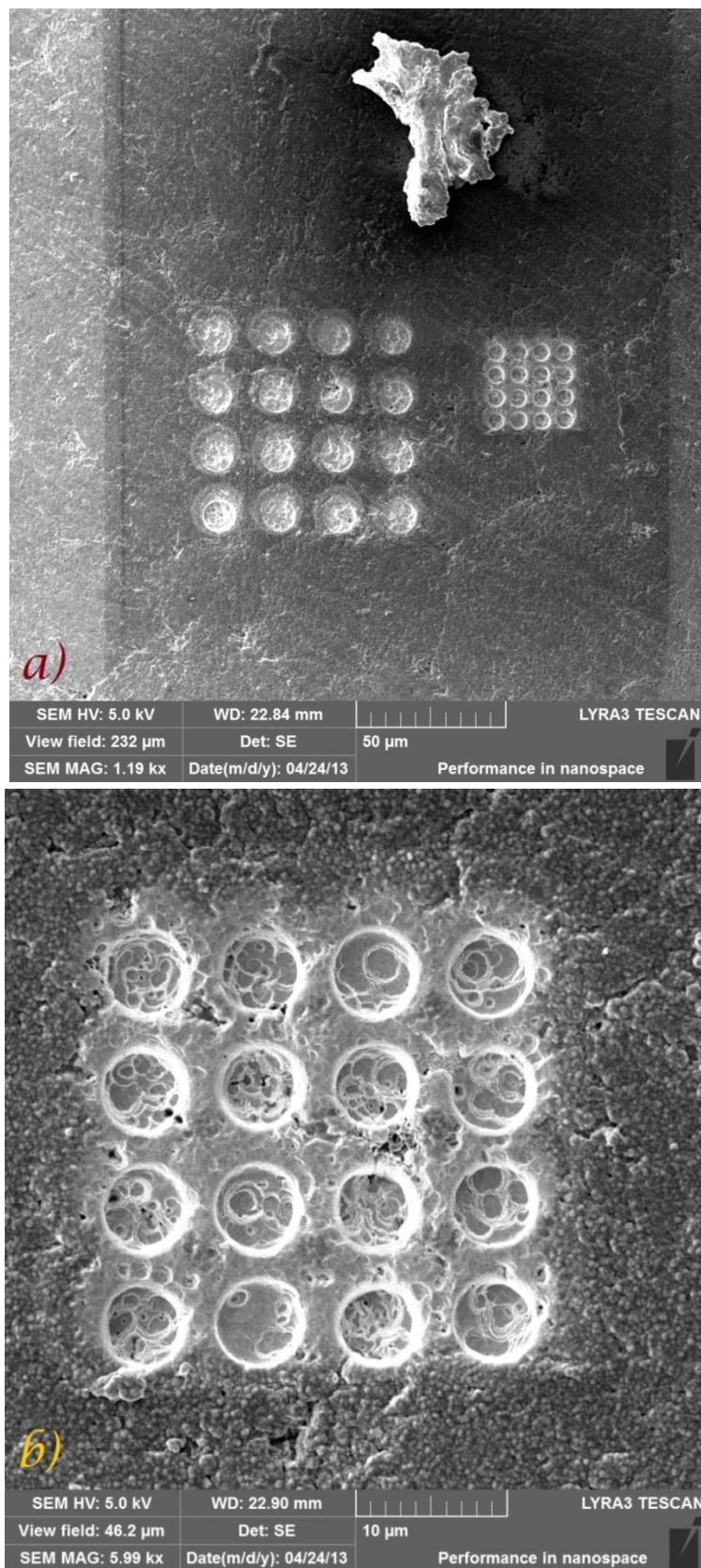


**Obrázek 21:** Uchycení HT keramiky při tvorbě struktur fokusovaným iontovým svazkem.

Po mnoha pokusech se nám podařilo docílit vytvoření struktury, která měla požadovaný tvar válcové matrice, bohužel docílení požadovaných rozměrů a hloubky otvorů se nezdařilo. Odprašování v mikroskopickém měřítku může pro některé materiály trvat velice dlouhou dobu a ani tak není zaručeno, že se podaří docílit požadovaných rozměrů struktury. Hlavní limitací jsou možnosti samotného iontového svazku, ne vždy je možné jej fokusovat na tak malé rozměry, obzvlášť pak, jedná-li se o málo elektricky vodivé materiály s nepravidelným povrchem. Zaměřování oblasti, jež požadujeme upravit, je totiž realizováno pomocí elektronového svazku a zde hraje velkou roli právě vodivost materiálu. Určitou roli hraje také samotný materiál a fakt, že každý otvor se vytváří samostatně.

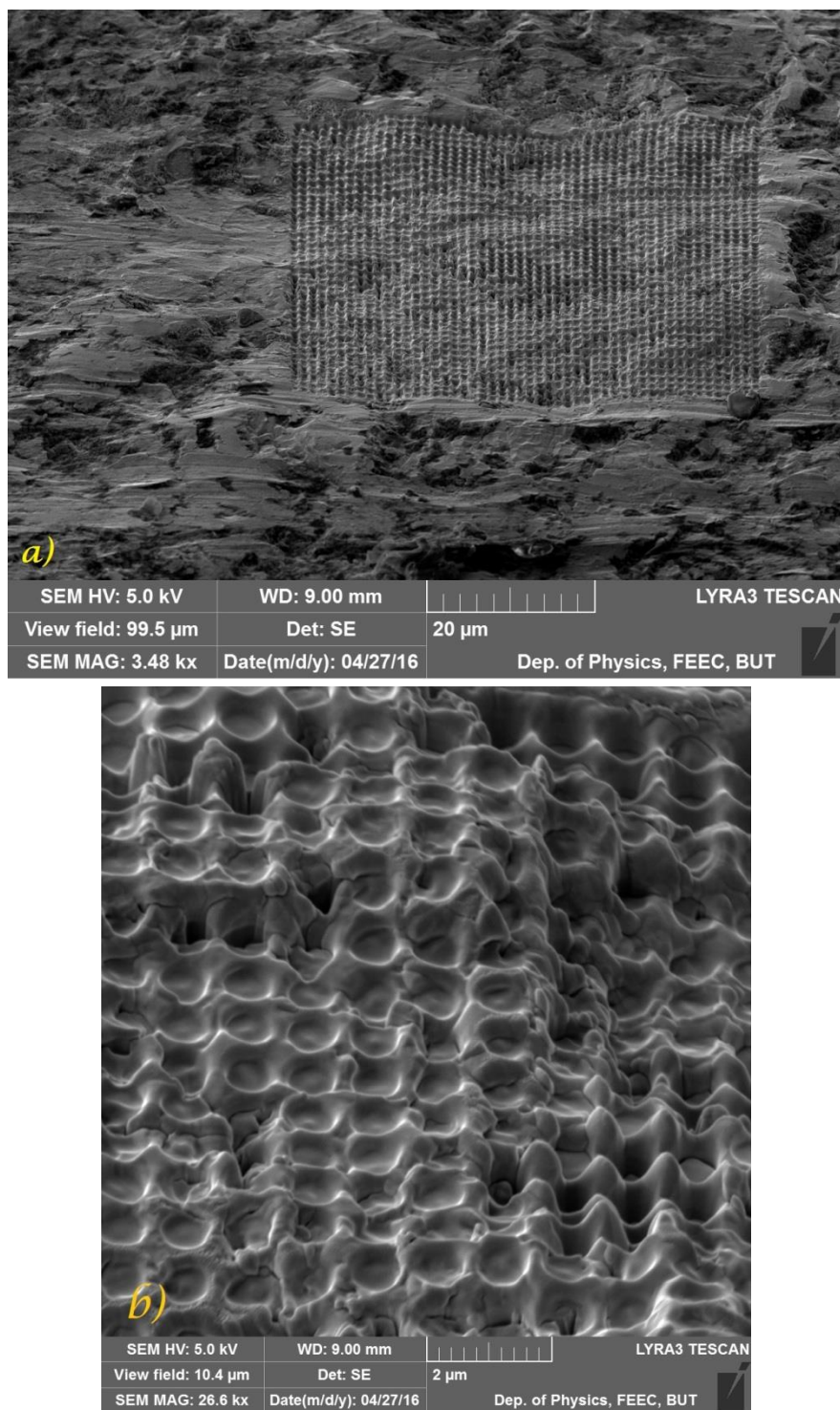
Podařilo se nám vytvořit několik otvorů, které byly ale poměrně mělké a průměr otvorů byl 10  $\mu\text{m}$ . Podařily se nám i o něco hlubší otvory s průměrem 5  $\mu\text{m}$ , i tak byly velice vzdálené požadovaným parametrům. Navíc samotný proces vytváření struktur včetně přípravy trval několik hodin, což je z praktického hlediska nepřijatelné. Pokud bychom chtěli tedy kombinovat vlastnosti HT keramik s přídavkem lanthanoidů, pravděpodobně bychom dosáhli většího efektu optimální kombinací materiálů a TV. Dále se této problematice budeme ještě věnovat v závěru této kapitoly. Z pohledu vytváření struktur do keramických materiálů jsme vyhodnotili, že se nejedná o optimální směr.





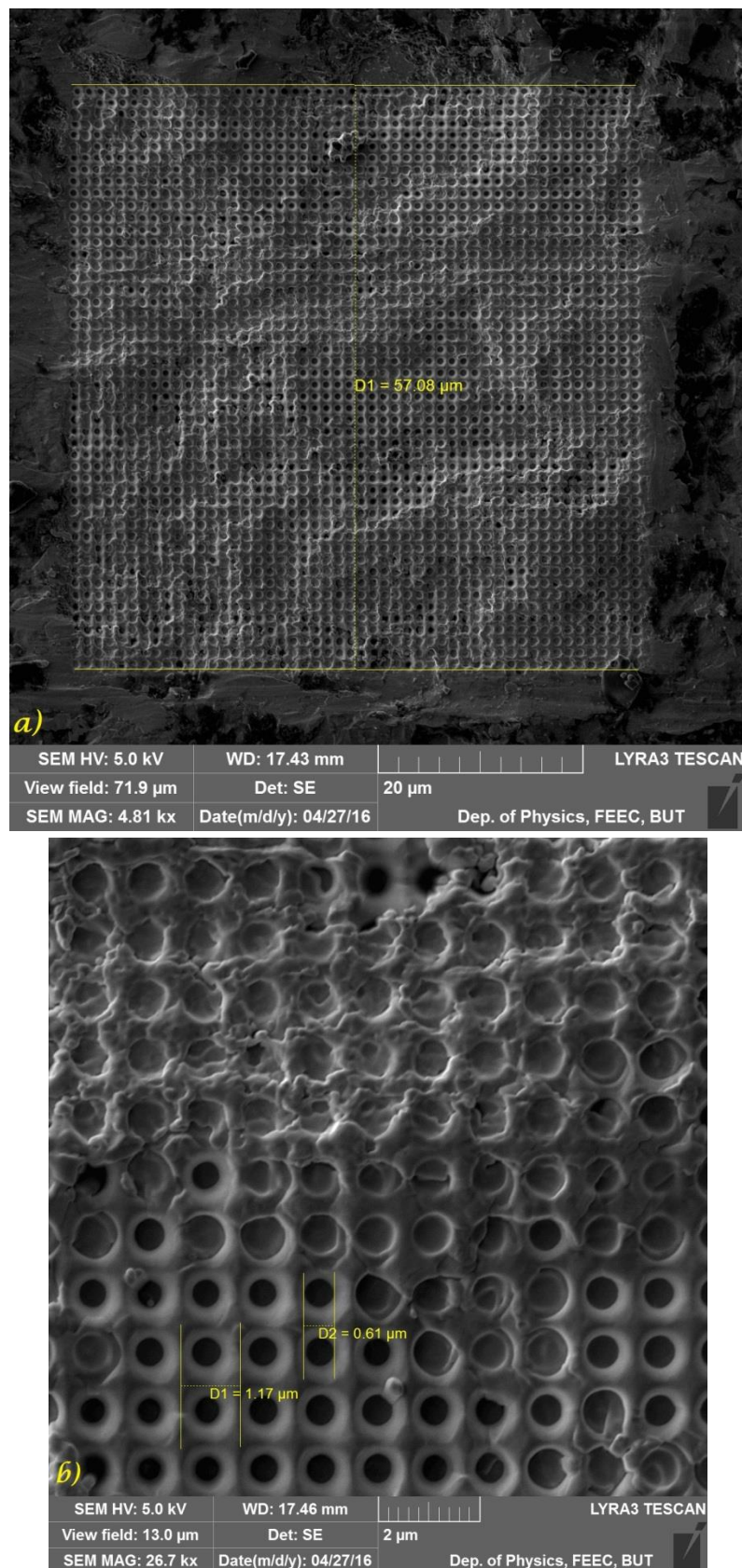
**Obrázek 22:** Struktura v HT keramice: a) obě struktury ve srovnání se zrnkem prachu; b) bližší pohled na strukturu o průměru otvorů 5  $\mu\text{m}$ .

Kromě HT keramických materiálů, je dalším potencionálně vhodným materiálem již dříve zmíněný wolfram. Touto metodou jsme vytvářeli struktury i na wolframových vzorcích sady A. Zde jsme se dostali již na mnohem lepší rozměry a byli jsme schopni pokrýt i o něco větší plochu danou strukturou (Obrázek 23).



**Obrázek 23:** Struktura na neleštěném vzorku wolframu: a) vytvořená struktura na ploše; b) projevy nerovnosti povrchu materiálu.



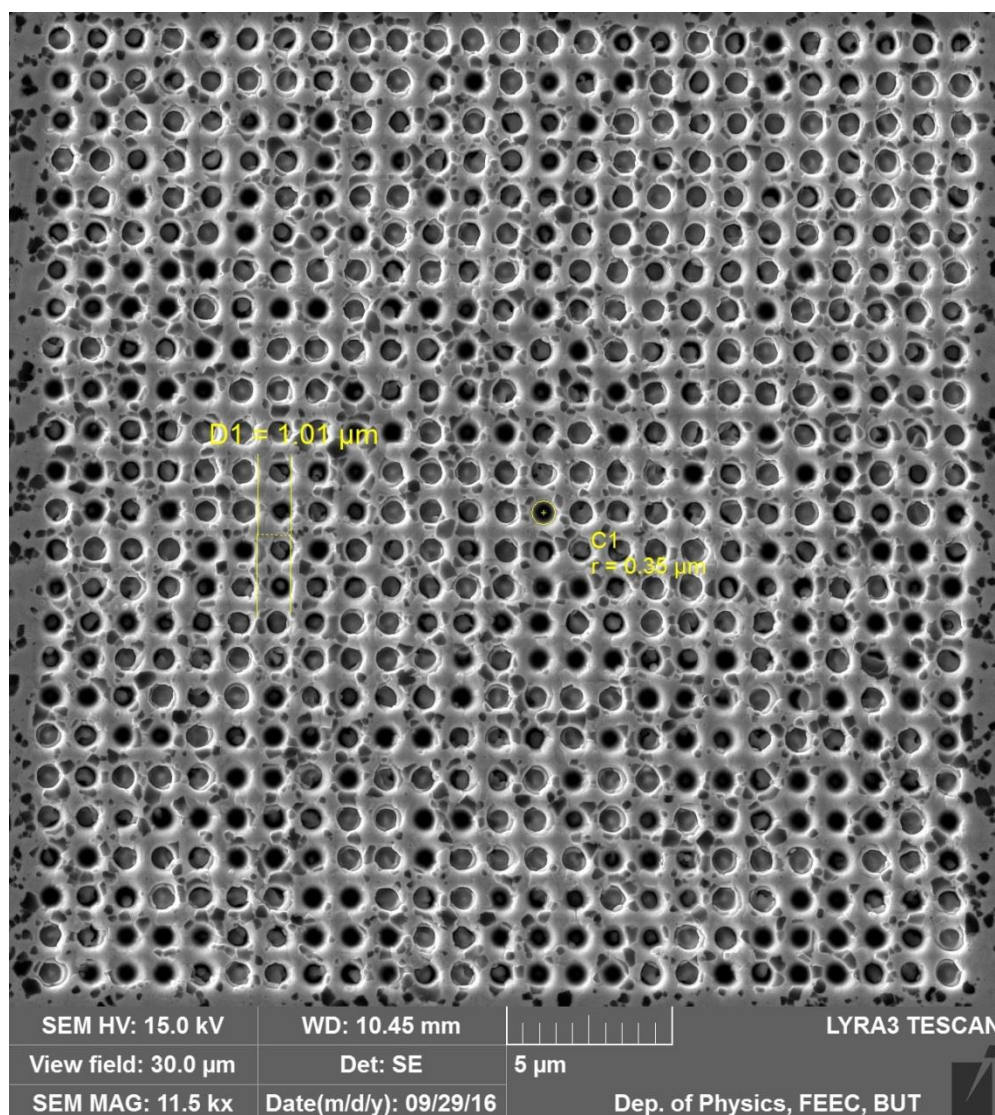


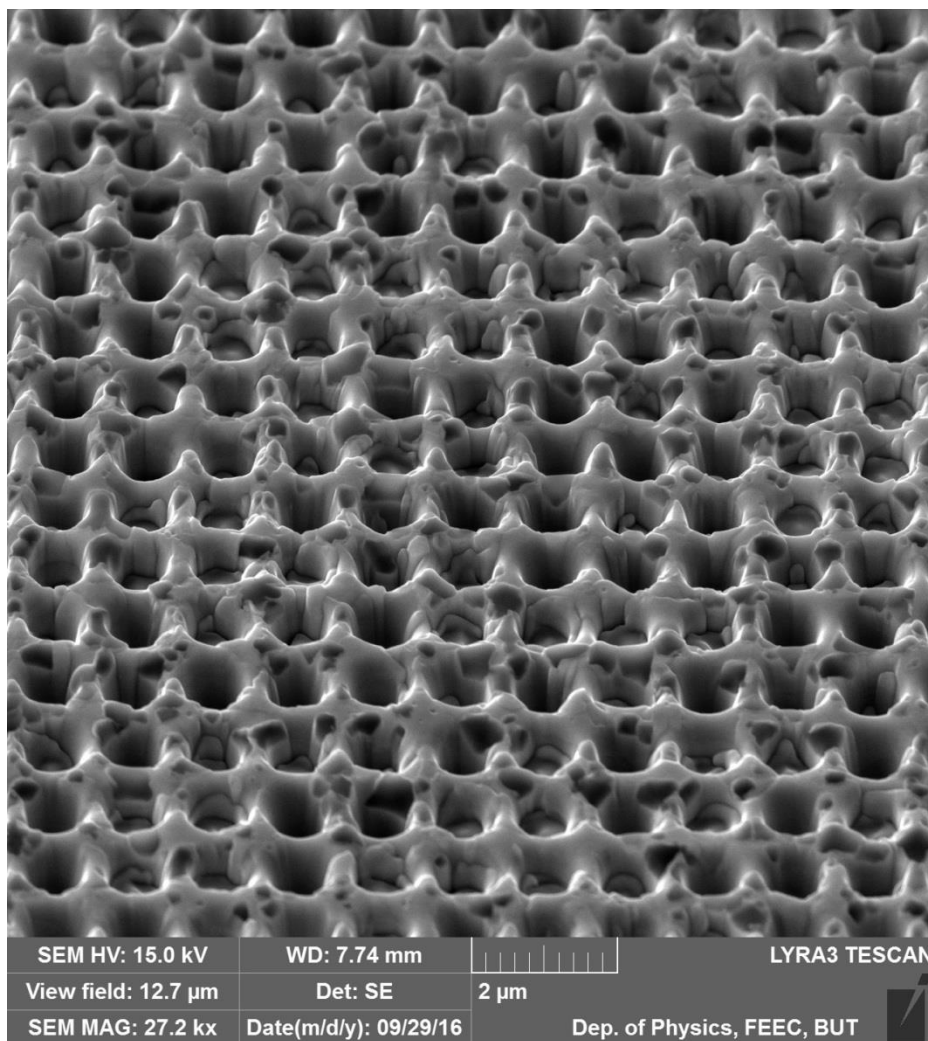
**Obrázek 24:** Struktura na neleštěném vzorku wolframu: a) rozměry celkové plochy vytvořené struktury; b) rozměry dutin vytvořené struktury.

Po odladění procesu jsme vytvořili za pomoci iontového svazku 50 x 50 otvorů, což obnášelo necelé 2 h, včetně přípravy. Průměry otvorů se již pohybovaly kolem 600 nm, což odpovídá našim požadavkům (Obrázek 24).

Bohužel i zde jsme narazili na značné problémy a to především s opakovatelností procesu a tvarem, jelikož povrch vzorku A (neleštěného) byl značně nerovný (Obrázek 23). Tento problém by mohl být z větší části eliminován předchozím vyleštěním povrchu vzorku, což jsme ověřili v zápětí. V době realizace prvních struktur pomocí FIB jsme měli k dispozici pouze vzorky neleštěné, což byl jeden z podnětů k jejich další předúpravě.

Ideální rozměry struktury by měly mít průměr dutin 655 nm, hloubku dutin 440 nm a periodu max. 1  $\mu\text{m}$ . Postupem času jsme se propracovali až ke struktuře s průměrem otvorů 350 nm a periodou 1  $\mu\text{m}$  (Obrázek 25) na již leštěných vzorcích wolframu sady A. Velký vliv na lepší tvorbu struktur měly právě mechanické předúpravy vzorků.





**Obrázek 25:** Jemnější struktura na leštěném wolframovém vzorku.

I přes značné pokroky z pohledu rozměrů struktury, zůstalo velkým problémem pokrytí větší plochy materiálu samotnou strukturou, což by i přes značnou časovou úsporu oproti keramikám, byl velice zdoluhavý a časově náročný proces. Opět jsme tedy narazili na časovou limitaci vzhledem k větší ploše, což nás vedlo k opuštění této metody.

#### 4.4.2.2 Reaktivní iontové leptání

Jako další metodu pro vytváření jemných struktur jsme vyhodnotili RIE. Tentokrát jsme vynechali úplně keramické materiály a věnovali jsme se dále pouze wolframovým vzorkům v rámci tvorby struktur. Vytváření struktur pomocí RIE jsme realizovali za podpory ÚPT AV v Brně ve spolupráci s Ing. Milanem Matějkou, Phd.

Pro první pokusy odladění optimálního postupu leptání wolframového materiálu, což nebývá běžně používaný materiál pro tyto metody, jsme použili zbylé vzorky wolframu sady A. Na těchto vzorcích jsme provedli zkoušky litografie leptací masky a následného oleptání v plazmě resp. RIE.

<u>Substrát</u>	<u>Rozměr</u>	<u>Tloušťka</u>
W bulk- leštěný	20 x 20 mm	1mm

<b>Polymer</b>	AZ 2070
----------------	---------

<b>SPIN</b>	2500	330	30	-	<b>T<sub>vzduch</sub></b>
<b>Sušení - Hot Plate</b>	-	-	100 °C	90 s	22 °C/43%

#### Expozice UV

<b>Typ</b>	E-flood	
<b>Výkon lampy</b>	5,6	mW/cm <sup>2</sup>
<b>Dávka</b>	151,2	mJ/cm <sup>2</sup>
<b>Expo. čas</b>	27	s

<b>PEB</b>	HP	100°C	100s
------------	----	-------	------

#### Vyvolávání

<b>Poř. č.</b>	<b>Vývojka</b>	<b>Čas</b>	<b>T<sub>vzduch</sub></b>
1	mif 726 new	2 min 30 s	23 °C/44%

#### Profilometr

AZ2070	19	μm
--------	----	----

#### RIE 01

<b>Poř. č.</b>	<b>Plyn</b>	<b>Čas</b>	<b>Příkon ICP</b>	<b>Příkon RIE</b>	<b>T<sub>podložky</sub></b>	<b>Poznámka</b>
1	CHF3 +SF6	120 s	3000 W	100 W	60 °C	Warm 2 min

#### Profilometr

W etch	100	nm	<b>Poznámka</b>	Leptání W probíhá velice pomalu
--------	-----	----	-----------------	---------------------------------

#### RIE 02

<b>Poř. č.</b>	<b>Plyn</b>	<b>Čas</b>	<b>Příkon ICP</b>	<b>Příkon RIE</b>	<b>T<sub>podložky</sub></b>	<b>Poznámka</b>
2	SF6+ Ar	120 s	3000 W	50 W	60 °C	Warm 2 min

#### Profilometr

W etch po lift-off	1200	nm	<b>Poznámka</b>	Leptání W probíhá rychleji než u RIE 01, dochází k rychlému úbytku fotorezistu. V důsledku bombardování Ar ionty dochází ke zdrsnění leptané plochy.
--------------------	------	----	-----------------	--

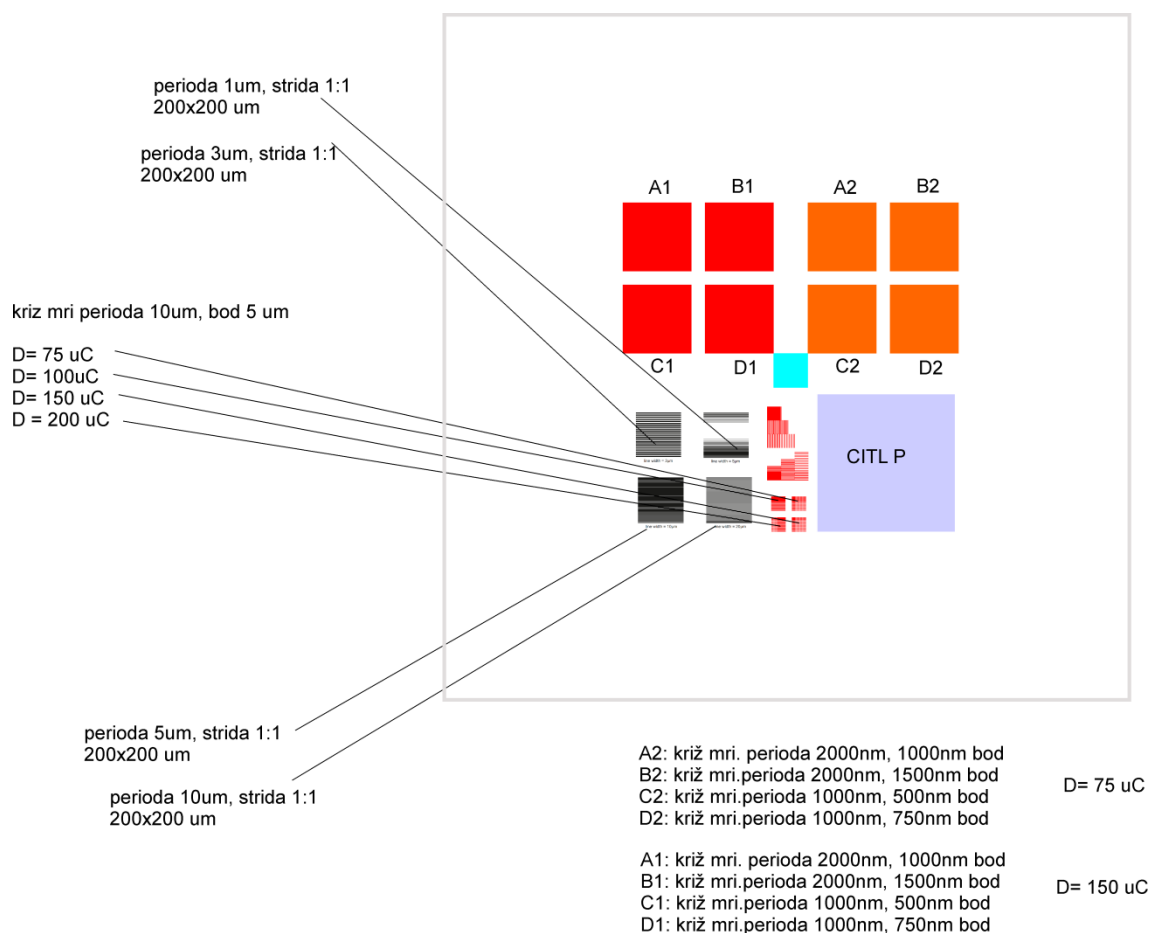
**Obrázek 26:** Ukázka postupu jednoho z prvních experimentů vytváření struktur pomocí RIE.



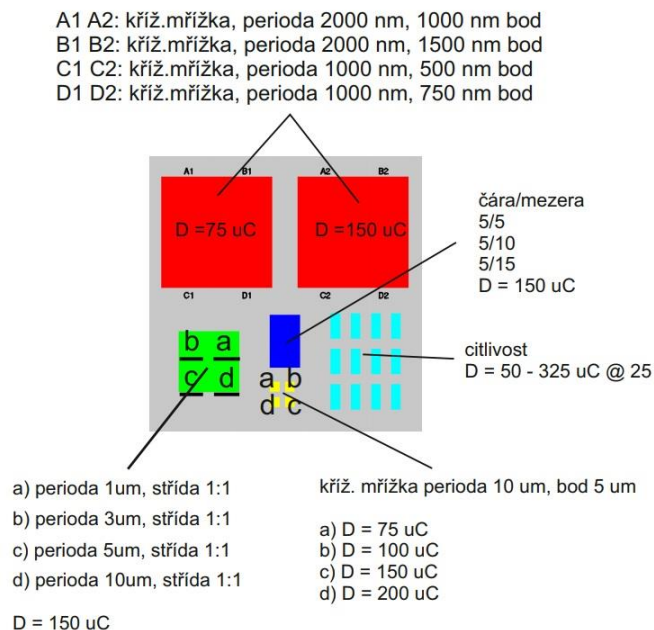
Na základě mnohonásobných pokusů pro odladění postupů, jsme pro další vytváření struktur použili již mechanicky lapované vzorky sady B. Na těchto vzorcích jsme se již zaměřili na vytváření nikoliv hrubších struktur, jako tomu bylo u vzorků sady A, ale vytvářeli jsme postupně co nejjemnější struktury, které by odpovídaly našim požadavkům.

Před samotným vytvářením struktur jsme opět změřili drsnosti povrchů daných vzorků pomocí profilometru. Drsnosti se pohybovaly v ploše kolem  $R_a = 8 - 23 \text{ nm}$ , v linii kolem  $R_a = 3 - 34 \text{ nm}$ . Drsnosti jednotlivých vzorků jsou tedy dosti podobné i vzhledem k dřívějším měřením (viz. Obrázek 18 a Obrázek 19)

Pro co největší efekt zjištění optimálního postupu pro realizaci výsledné požadované struktury, byla v prvním kroku tvorba masky s odlišnými jemnostmi struktur (Obrázek 27, Obrázek 28), pomocí kterých jsme odladili postup pro požadovanou výslednou strukturu. Motivy pro leptání struktur nám vytvářel dle našich návrhů Ing. Petr Meluzín z ÚPT AV.



**Obrázek 27:** Jeden z prvních motivů maskování pro odladění leptacího procesu struktur na vzorcích sady B.



**Obrázek 28:** Klíčový motiv masky s více strukturami.

Jeden z posledních vzorků s tímto motivem prošel následujícím procesem zpracování s tím, že hloubku leptu ve wolframu v ploše jsme sledovali v kontrolním poli pro sledování citlivosti.

1) Depozice rezistu odstředivým litím  
 4000 rpm / 45 s; rezist 6200.13 CSAR

2) Sušení  
 IR horká plotna 130°C @ 60s

3) Expozice e-beam, označení vzorku V084/20\_001  
 expoziční dávka 150  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$   
 mřížky křížové:

A2 perioda 2000 nm, bod 1000 nm  
 B2 perioda 2000 nm, bod 1500 nm  
 C2 perioda 2000 nm, bod 500 nm  
 D2 perioda 2000 nm, bod 750 nm

4) Vývolání  
 vývojka na bázi nAAc; 190 s @ 23.7 °C

5) Měření AFM / SP  
 wCSAR = 470 nm  
 měřeny motivy mřížek A2, B2, C2, D2 na AFM



6) RIE

leptací směs SF<sub>6</sub>-Ar; 3000 W / 15 W

a) 10 s

b) 30 s

c) 15 s

d) 15 s

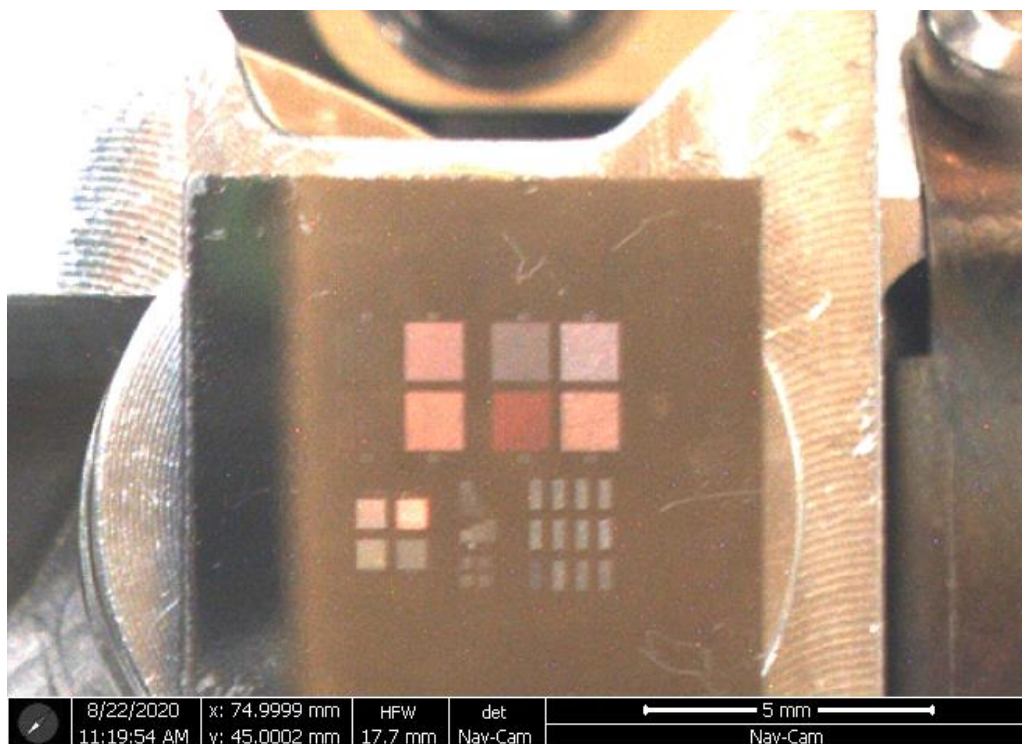
zbytek rezistu v masce 100 nm

7) Plasmatické stripování rezistu

leptací směs O<sub>2</sub>, 3000 W / 50 W, 3 min.

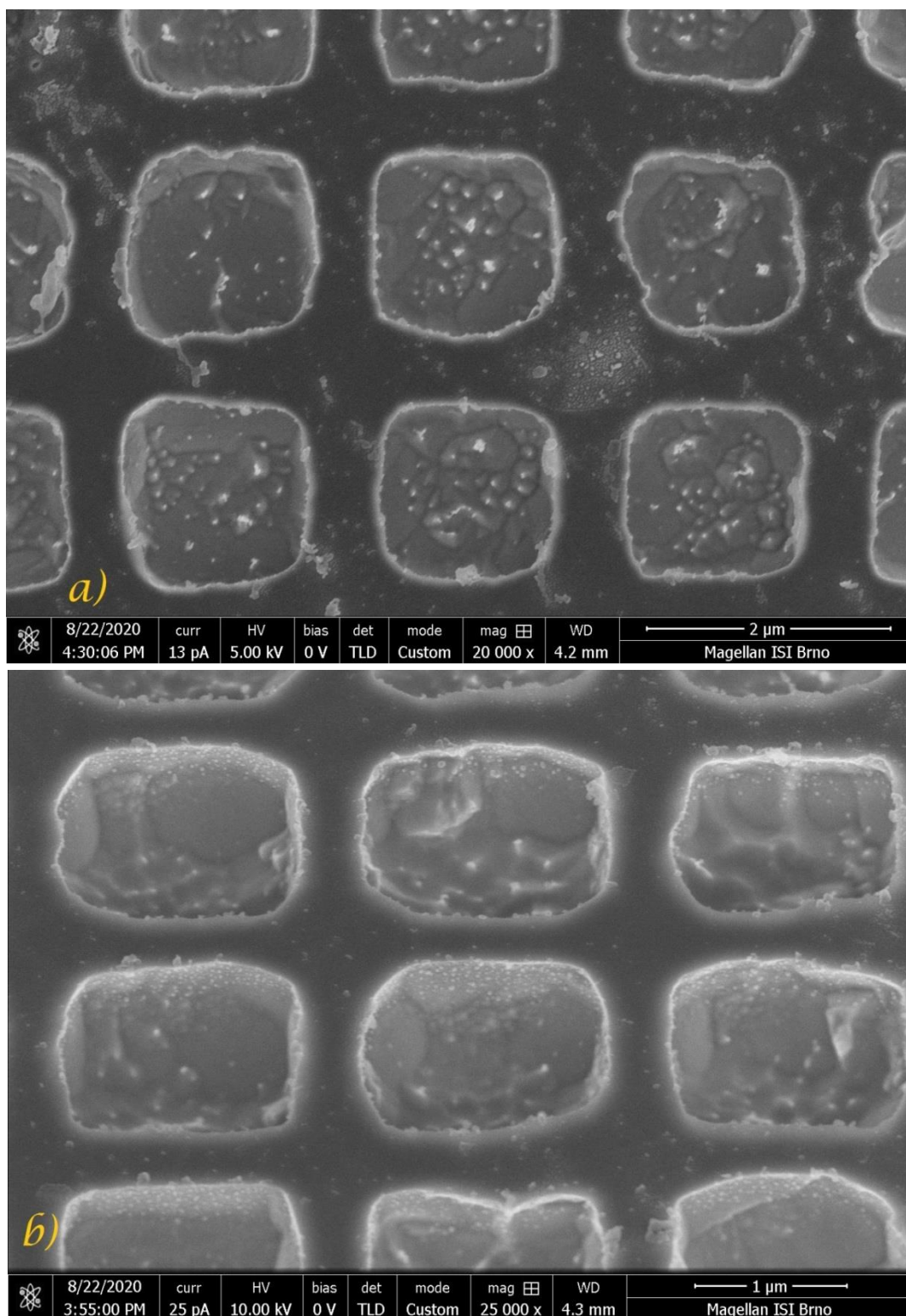
8) Měření SP

hloubka leptu ve wolframu v ploše je přibližně 650 nm

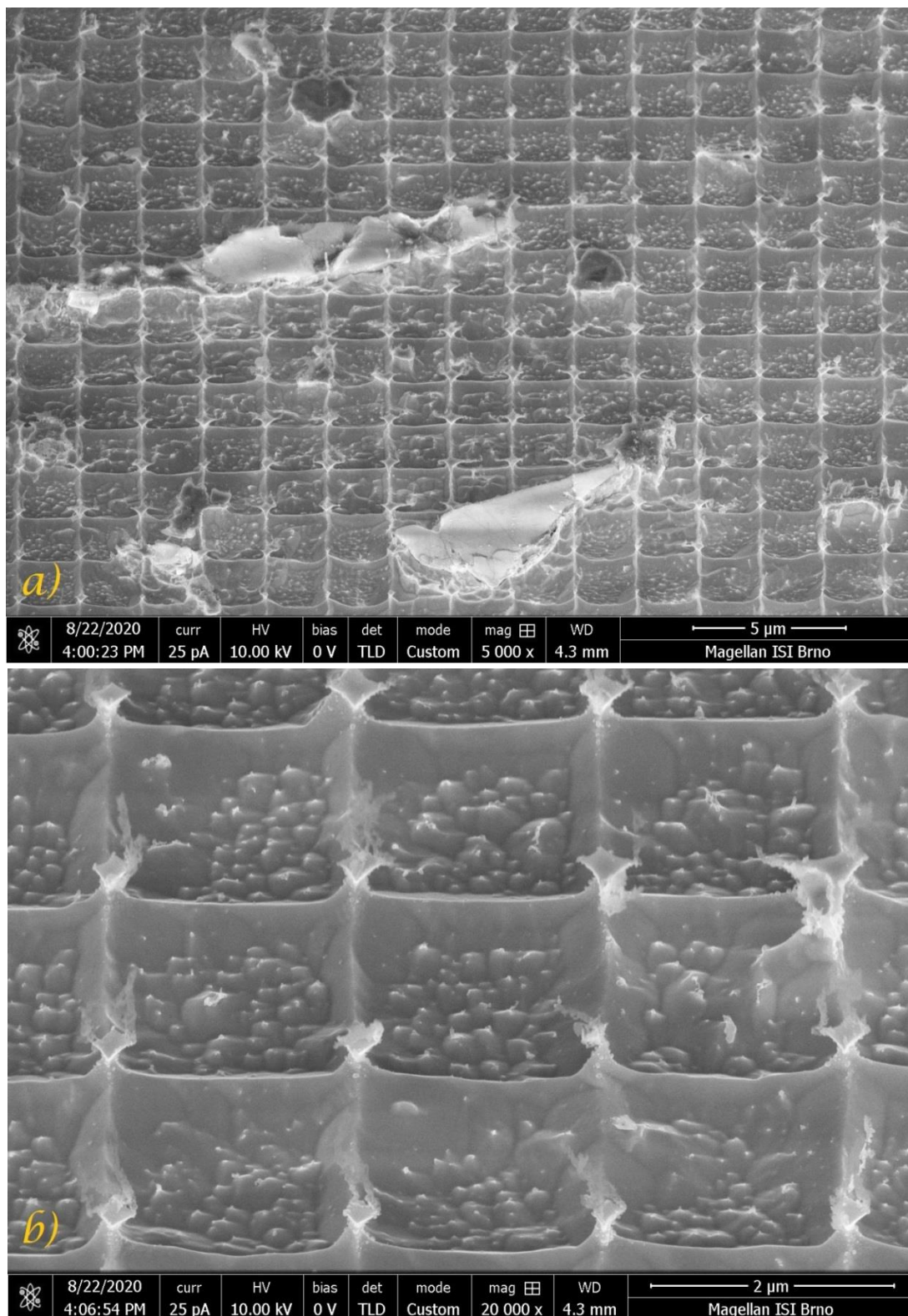


**Obrázek 29:** Wolframový čip s vytvořenými strukturami pod optickým mikroskopem.

Vytvořené struktury v polích A2, B2, C2, D2 jsme podrobili bližšímu zkoumání pod SEM mikroskopem Magellan, FEI za pomoci Mgr. Zuzany Pokorné, Ph.D. a Ing. Filipa Miky, Ph.D. U mřížky A2 (Obrázek 30) jsou patrné nerovnosti u vytvořených otvorů, což mohlo být způsobeno jednak dobou leptání a jednak nečistotami na povrchu wolframového čipu. Při bližším pohledu je patrné, že jsme leptáním odkryli krystalickou strukturu samotného wolframového materiálu.



Obrázek 30: Mřížka A2 pod SEM mikroskopem: a) pohled na strukturu; b) v náklonu 45 °.

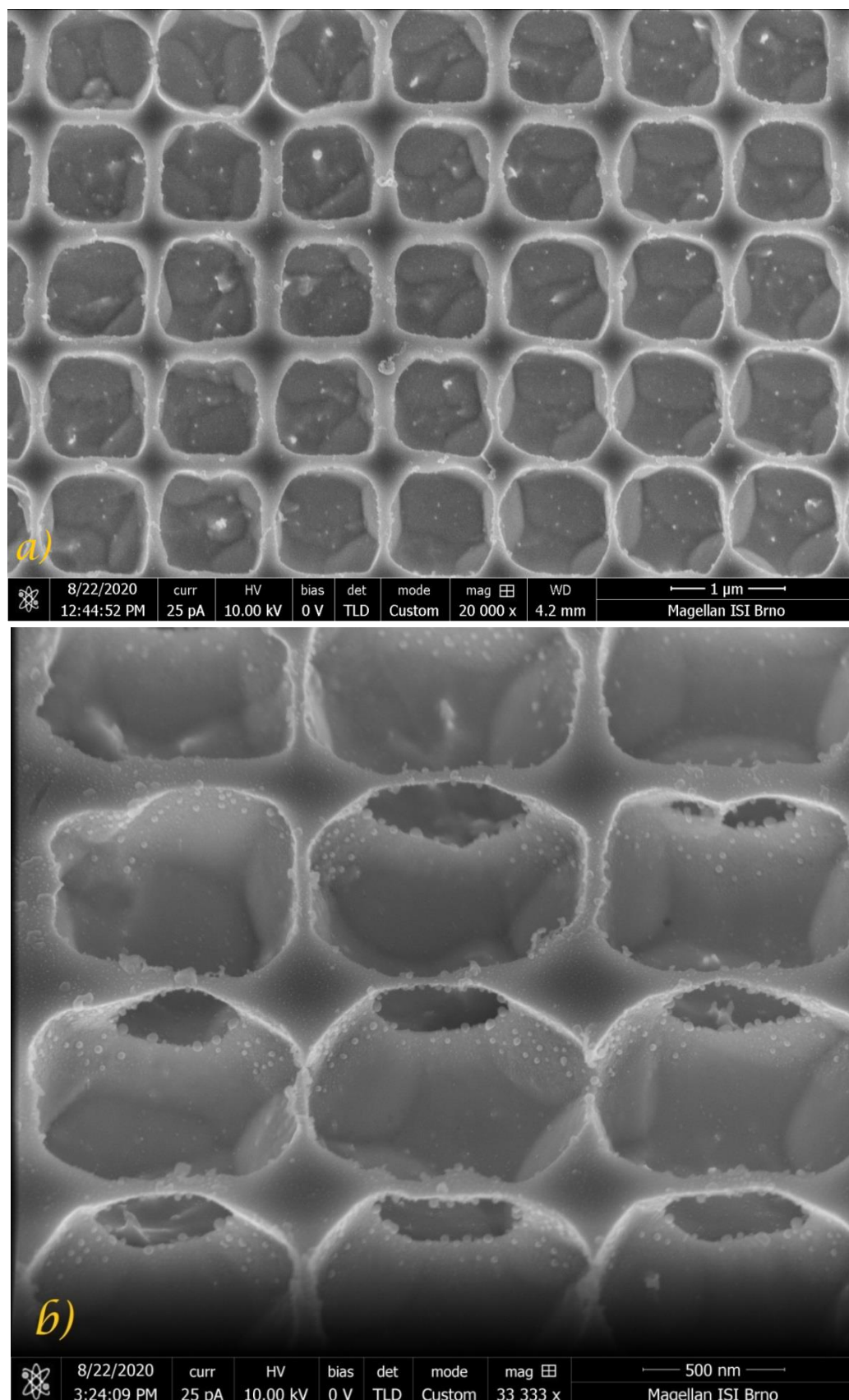


**Obrázek 31:** Mřížka B2 pod SEM mikroskopem: a) celkový pohled včetně nečistot; b) bližší pohled na vytvořenou strukturu.

U mřížky B2 jsou již téměř nepatrné rozestupy mezi jednotlivými otvory. Jejich tvar je pravidelný a opět při bližším pohledu jde krásně vidět struktura samotného wolframového čipu, jež nám díky leptání vylezla mnohem více, než už mřížky A2. Jedinou nevýhodou, s níž jsme se setkali u všech vytvářených struktur, jsou nečistoty na povrchu všech vzorků, jež nebylo možné běžnými postupy čištění povrchů vzorků odstranit. Velmi hezky jdou vidět na obrázku Obrázek 31 a).

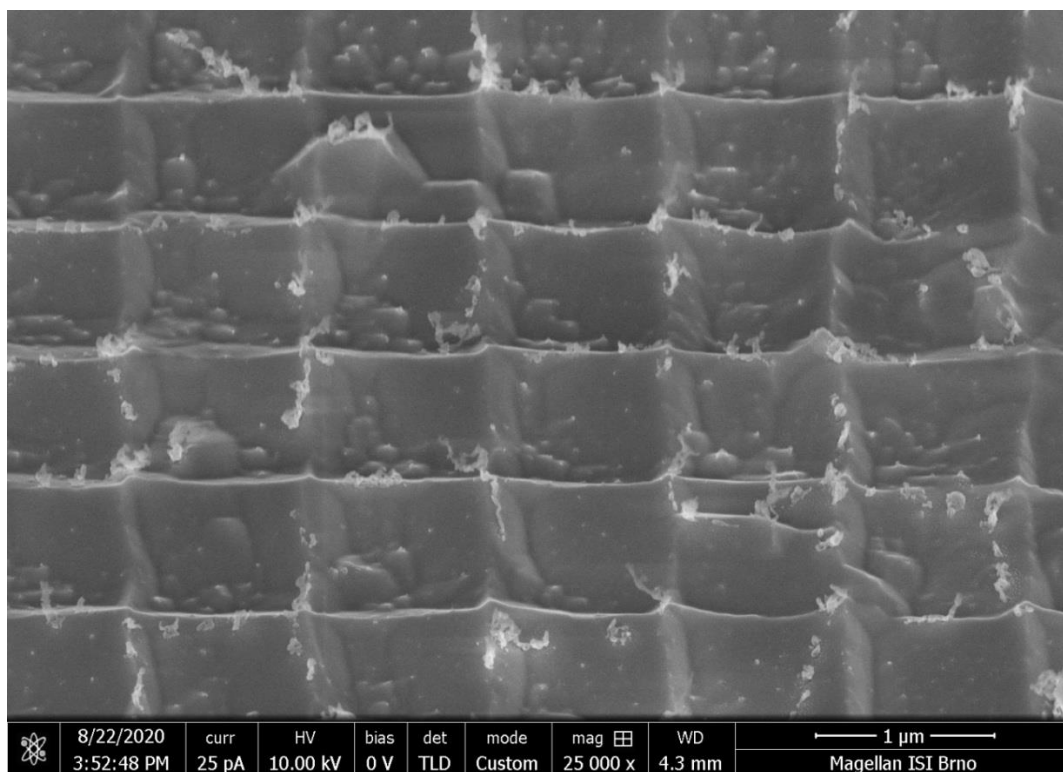
U mřížky C2 je pravidelnost vytvořené struktury na první pohled poměrně pravidelná, ale při bližším pohledu je vidět, že dochází u některých otvorů k mírnému zakulacování hran (Obrázek 32), což je pravděpodobně způsobeno delším časem leptání v jednotlivých krocích. Při bližším pohledu na vnitřek jednotlivých otvorů se v první moment zdálo, že došlo k vytvoření mirkočoček (čočkový efekt), ovšem při pohledu na strukturu pod náklonem  $45^\circ$  jsme zjistili, že se nejedná o mikročočky, ale že došlo u většiny otvorů k jejich podleptání. Na více energiích jsme se zaměřili také na podivné obrazce na dně otvorů. Po prvním zhodnocení jsme se domnívali, že se jedná o krystalografii – kanálování. Ovšem na energiích 1,5 keV a 10 keV není znatelný rozdíl, pravděpodobně půjde tedy o projev morfologie, kdy dochází k přednostnímu leptání některých krystalografických směrů.





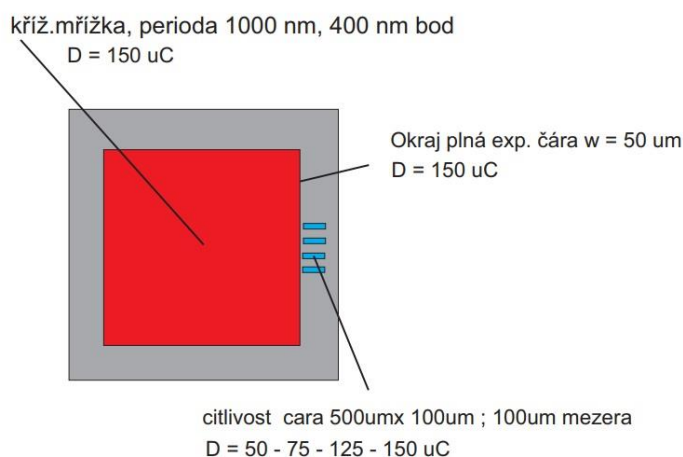
**Obrázek 32:** Mřížka C2 pod SEM mikroskopem: a) celkový pohled; b) přiblížený pohled na nepravidelnosti a vzniklé poškození otvorů.

Dostí podobně jako mřížka B2 se projevila i mřížka D2. Rozestupy mezi jednotlivými otvory jsou nepatrné a ze snímků ze SEM mikroskopu si můžeme všimnout struktury wolframového materiálu. Otvory jsou oproti B2 méně vykreslené a dosti se na výsledku podílely nečistoty na povrchu vzorku.

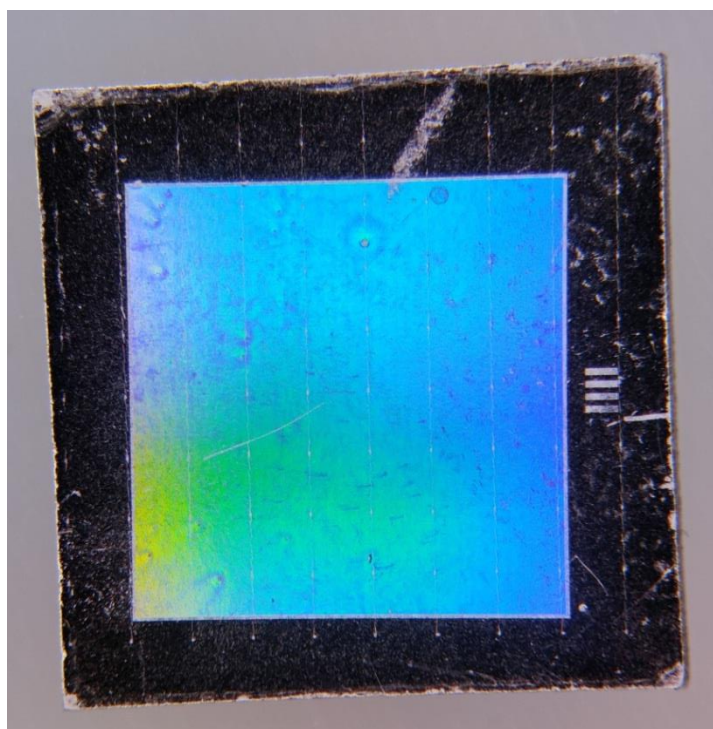


**Obrázek 33:** Mřížka D2 pod SEM mikroskopem.

Výstupem výše uvedených postupů bylo docílení takového postupu, díky kterému jsme byli schopni vytvořit požadovanou souvislou strukturu na celou plochu vzorku, vyjímá krajů, jež zůstaly bez struktury, pro účely lepší manipulace. I při tomto postupu byl použit totožný fotorezist a jeho nanášení, sušení i ostatní postupy a nastavení vyjímá doby leptání RIE a počtu opakování (Obrázek 34). Opět jsme v průběhu procesu sledovali na citlivostním poli, jaké hloubky jsme během leptání dosáhli.



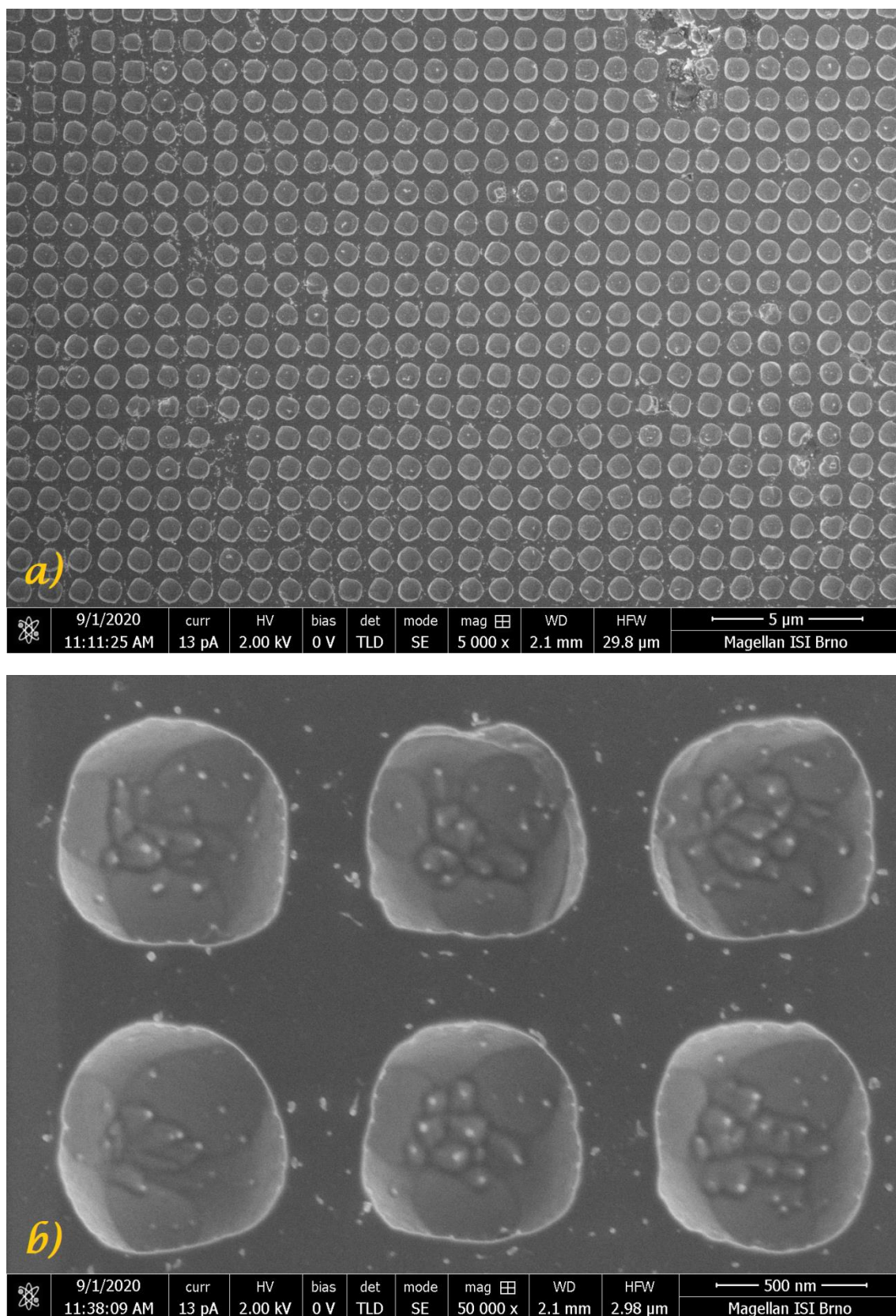
**Obrázek 34:** Hlavní motiv masky pro požadovanou strukturu.



**Obrázek 35:** Wolframový čip s vytvořenou výslednou strukturou, jež pokrývá většinu plochy vzorku.

Výsledná mřížka, dosahovala požadovaných parametrů tj. průměr dutin 655 nm, hloubku dutin 440 nm a periodu max. 1  $\mu$ m. Strukturu jsme opět zkontrolovali pomocí SEM mikroskopu a výsledek je velice uspokojivý (Obrázek 36). Skutečné rozměry odpovídají požadovaným, navíc při pohledu pod úhlem 45° nedošlo ani k podleptání a narušení struktury a otvorů, jako tomu bylo u dřívějších pokusů. Hrany otvorů byly sice opět zaoblené, což nám nikterak nevadilo, jelikož kruhové otvory mají pro naše účely daleko větší efekt. Stejně jako u ostatních expedimentů, i zde byla na dně dutin vidět krystalická struktura wolframového substrátu.





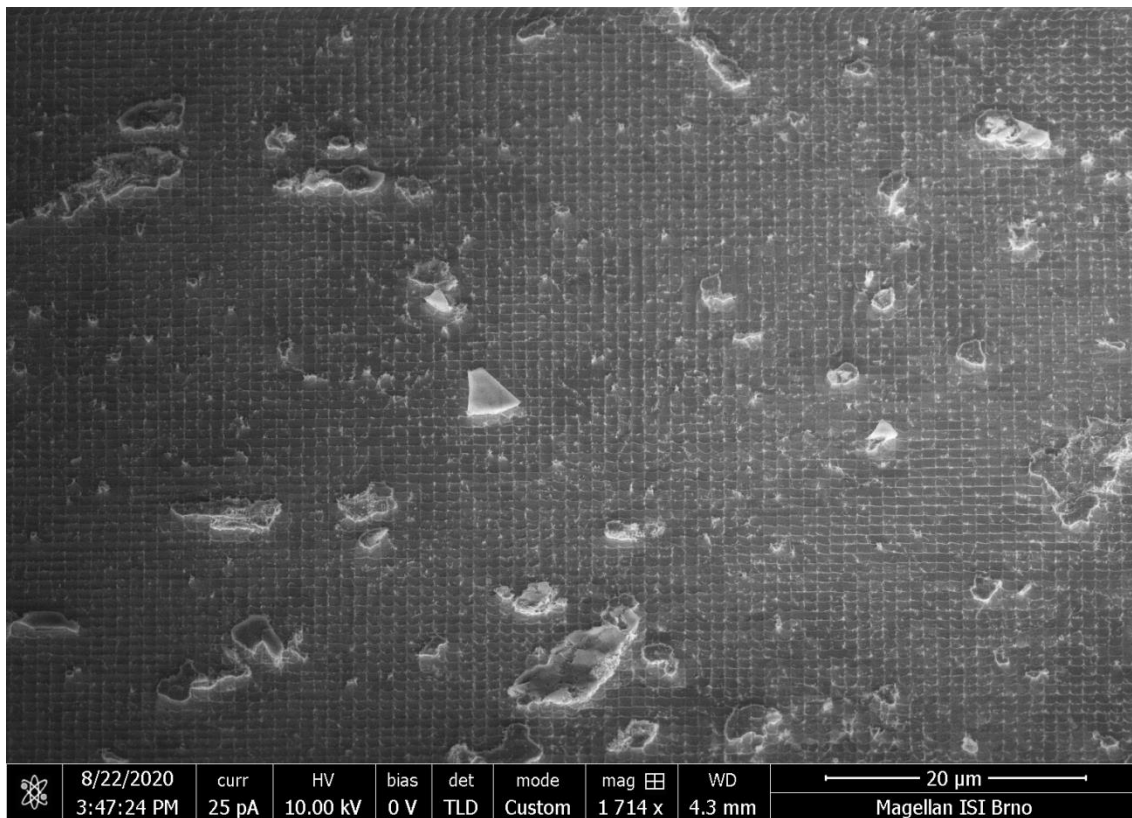
**Obrázek 36:** Výsledná mřížka na wolframovém čipu: a) celkový pohled; b) detail na strukturu vytvořených dutin (50x).

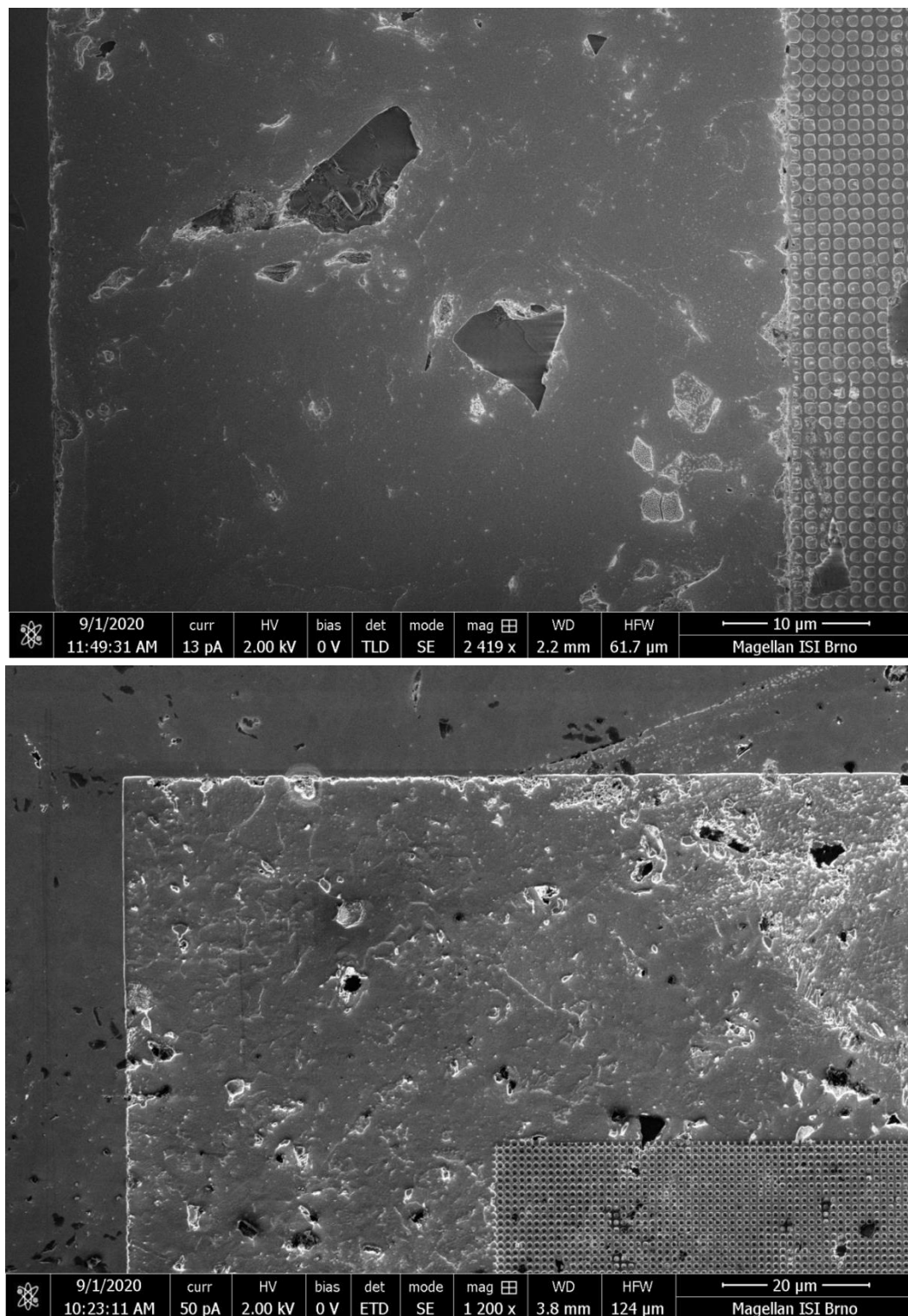


Stejně jako u předchozích struktur, i zde byly hlavním nedostatkem nečistoty, které pokrývaly nepravidelně wolframový vzorek a tím vnášely co celého procesu značnou chybu. Proto jsme se v dalším kroku rozhodli, pokusit se tyto nečistoty identifikovat a odstranit, abychom se případným problémům v budoucnu vyhnuli.

#### 4.4.3 Určení a odstranění nečistot

Na povrchu leštěných wolframových vzorků sady A jsme zaznamenali značné množství drobných nečistot. Tyto nečistoty se objevily rovněž u vzorků sady B. Jelikož tyto nečistoty nebylo možné odstranit běžnými postupy, jež se používají při čištění vzorků od prachu, otisků prstů apod., rozhodli jsem se na tuto problematiku zaměřit blíže. Za pomoci SEM mikroskopie jsme blíže prozkoumali jednotlivé nečistoty na vzorcích sady B (Obrázek 37).

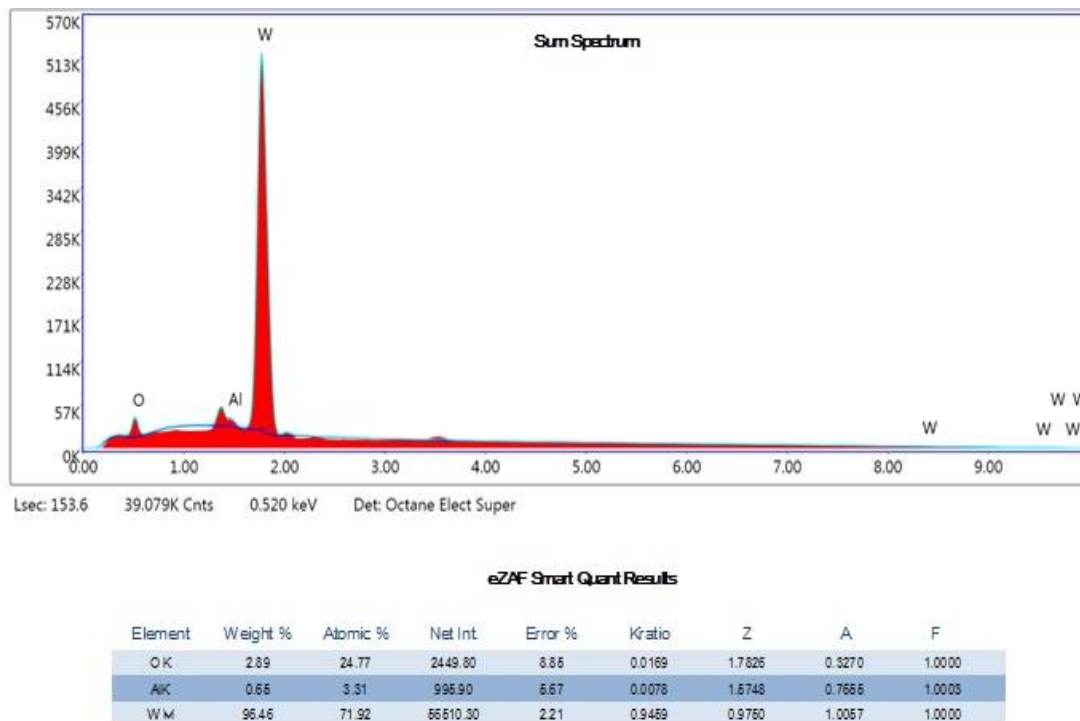




Obrázek 37: Nečistoty na wolframových vzorcích sady B.

Vzhledem k tomu, že nečistoty byly náhodně rozmístěny o různých velikostech a byly rovněž přítomny i na ploše s vytvořenou strukturou, došli jsme k závěru, že se jedná o zbytky zrn z leštící pasty, jež se při mechanickém lapování povrchu vzorků zachytily ve struktuře wolframových vzorků. Tento předpoklad jsme si ověřili za

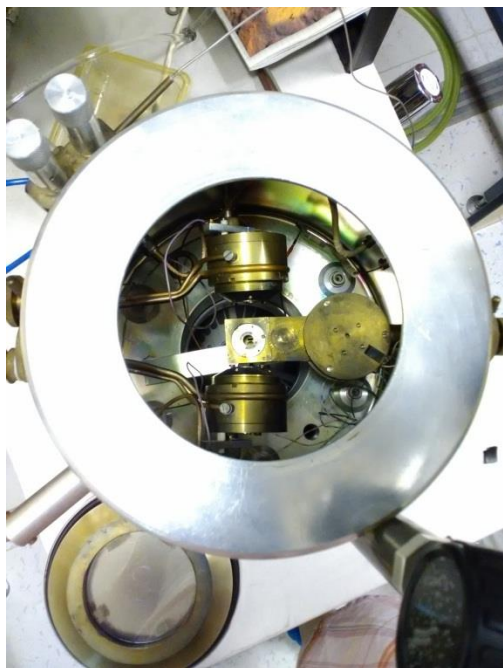
pomocí energetické disperzní rentgenové spektroskopie EDX (Magellan, FEI) na několika vzorcích sady B. Dle výsledků (Obrázek 38) se skutečně jedná o zbytky korundu z leštících past, zachycený během procesu leštění v substrátu.



**Obrázek 38:** Výsledky EDX (Energetická disperzní rentgenová spektroskopie) z povrchu wolframových vzorků.

Jelikož potřeba vytváření jemných struktur na wolframových vzorcích je těmito zbytky poměrně narušena, věnovali jsme úsilí rovněž problematice odstranění těchto zbytků po leštění. V případě potřeby pokrytí strukturou větší plochy, by mělo již značný vliv na konečný výsledek v budoucnu.

Klíčovou myšlenou bylo, pokusit se odstranit zbytky korundu tak, aby se drsnost povrchu příliš nezměnila. Nejdříve jsme se pokusili odstranit zbytky pomocí vysokoteplotní pyrolýzy. Zde jsme byli bohužel neúspěšní, především díky teplotním vlastnostem korundu. Předpokládali jsme, že zbytky jsou zachyceny v hloubce několika stovek nm až jednotek  $\mu\text{m}$ . Proto bylo zapotřebí použít jiných postupů. Osvědčilo se iontové odprašování povrchu vzorku, které jsme realizovali na výrazně starším iontovém děle z roku 1989 (Obrázek 39), ale pro naše účely bylo dostačující. Zařízení má dvě hlavice, na každé z nich se dá manuálně nastavit úhel, pod kterým bude pracovat a do prostředka komory se vloží vzorek.



**Obrázek 39:** Iontové dělo pro odprášení zbytků po mechanickém leštění.

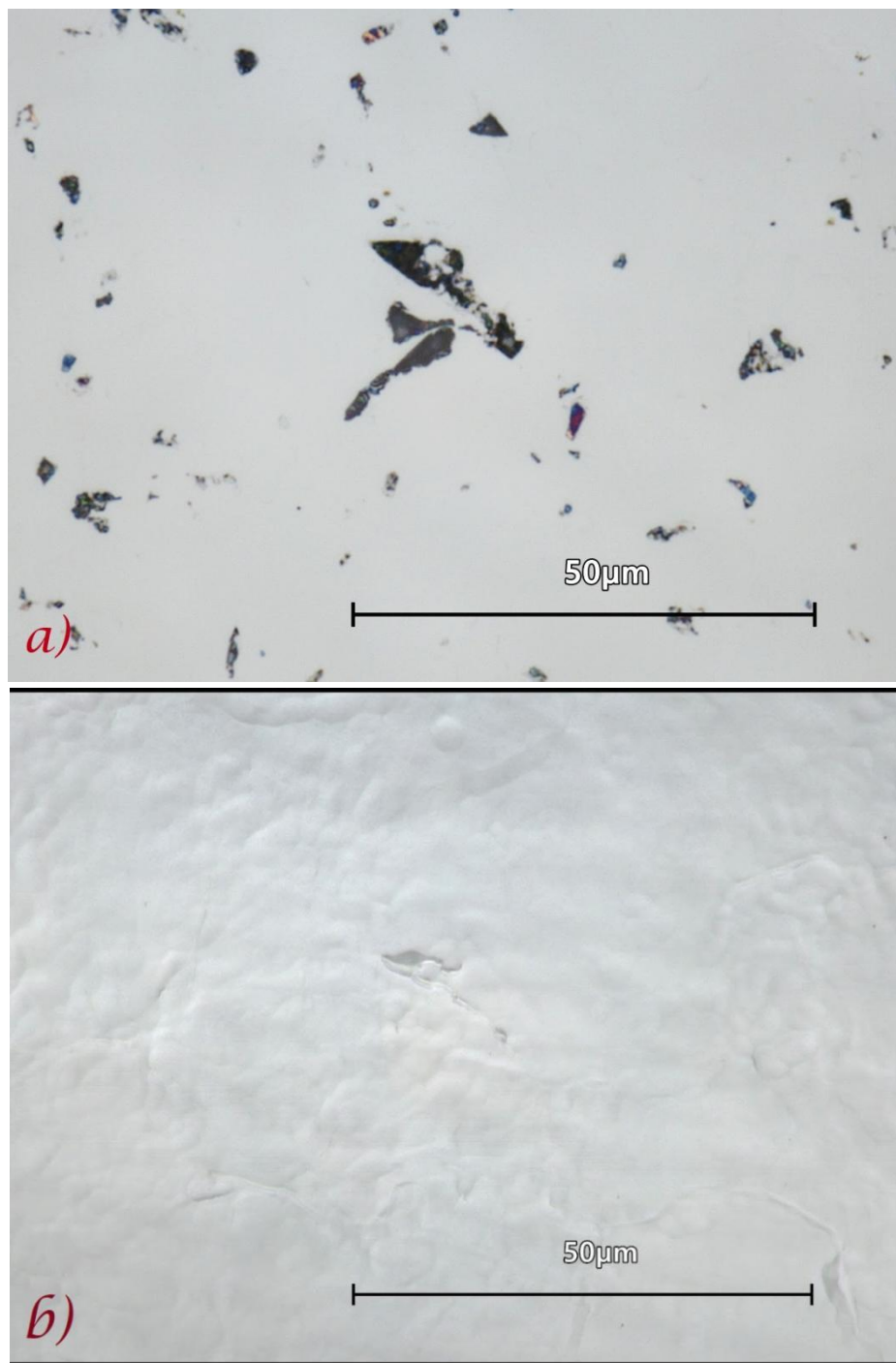
Při odprašování povrchu jsme použili vysoké napětí  $U_1 = 8,5 \text{ kV}$  a  $I_1 = 50 \text{ }\mu\text{A}$ ,  $U_2 = 7 \text{ kV}$  a  $I_2 = 10 \text{ }\mu\text{A}$ . Tlak v komoře jsme udržovali na  $P = 3 \cdot 10^{-5} \text{ thor}$ . Při nastavování parametrů zařízení jsme vycházeli z dřívějších pokusů a z manuálu pro toto zařízení. Před odprašováním a následně po odprášení jsme si pomocí konfokálního mikroskopu (Olympus LEXT OLS 3100), udělali snímky povrchu vzorku v konkrétní oblasti, abychom byli schopni následně porovnat výsledek.



**Obrázek 40:** Odprašovaná oblast na povrchu wolframového vzorku pod konfokálním mikroskopem (žlutě označená).

Na snímku Obrázek 40 je označena oblast, na kterou jsme se zaměřili při odstraňování nečistot z povrchu. Za pomoci konfokálního mikroskopu jsme vybranou oblast přiblížili tak, abychom mohli sledovat změny před a po procesu odprašování. Z pořízených snímků viz Obrázek 41, je patrné, že za daných podmínek se nám podařilo odstranit veškeré zbytky po leštění spolu s částí povrchu vzorku. Po hlouběji usazených nečistotách zůstaly v materiálu ještě drobné prohlubně, jež kopírují tvar nečistoty v místě jejího předchozího zachycení. Celá oblast, na kterou jsme se zaměřili, byla po odprašení mírně prohnutá. Do budoucna se dá tomuto nechtěnému efektu vyhnout správným náklonem iontových hlavic a pohybem vzorku tak, aby se docílilo co nejrovnoměrnějšího odprašení na plochu.

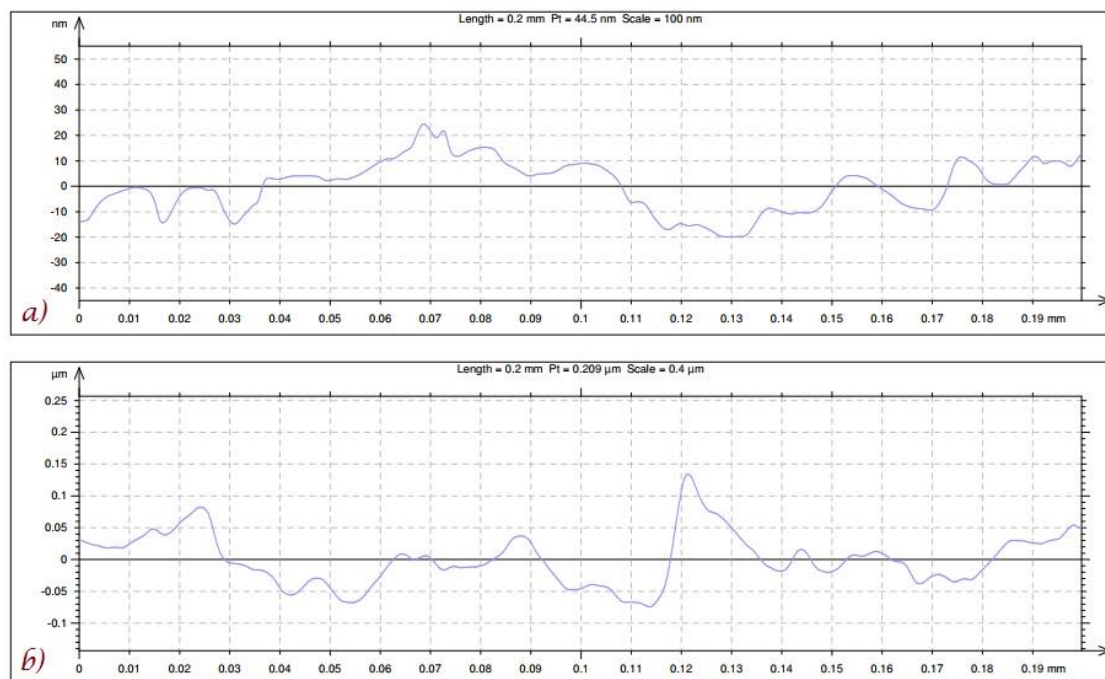




**Obrázek 41:** Srovnání odprašované oblasti vzorku: a) vybraná oblast před odprašením (150x); b) vybraná oblast po odprašení s prohlubněmi po odstraněných nečistotách (150x).

Před odprašováním i po něm, jsme si rovněž na profilometru změřili drsnosti povrchu v této oblasti. Provedly jsme vždy několik měření, abychom měli ucelenější hodnoty. Drsnost povrchu v dané oblasti byla před odprašováním přibližně  $R_a = 44,5$  nm a po odprašení se i přes odstranění zbytků, drsnost pohybovala kolem  $R_a = 200$  nm (Obrázek 42). Větší drsnost povrchu lze přičíst jednak nerovnoměrnému odprašování na plochu v důsledku sklonu hlavic, ale také nedostatečnému odprašení wolframového

substrátu, díky kterému by došlo ke sjednocení povrchu a došlo by tak i k eliminaci drobných prohlubní a dírek po odstraněných zbytcích, jak je vidět na snímcích z mikroskopu. V budoucnu by tedy bylo záhodno odprašit ještě alespoň několik set nm až jeden  $\mu\text{m}$  rovnoměrně na plochu.



**Obrázek 42:** Drsnosti povrchu odprašované plochy za účelem eliminace zachycených nečistot po lapování: a) plocha před odprašováním s drsností 44,5 nm; b) plocha po odprašování s drsností 200 nm.

Pro budoucí aplikaci tohoto procesu při odstraňování zbytků po lapování, bude zapotřebí tento proces dostatečně odladit, ať už z pohledu doby odprašování, rovnoměrného pohybu vzorku při odprašování a úhlu, pod kterým je povrch odprašován. Další potencionální metodou, jak tyto zbytky odstranit, by mohlo být elektrochemické leptání/leštění. Účinnost této metody pro účely odstranění zbytků z povrchu jsme již neověřovali.

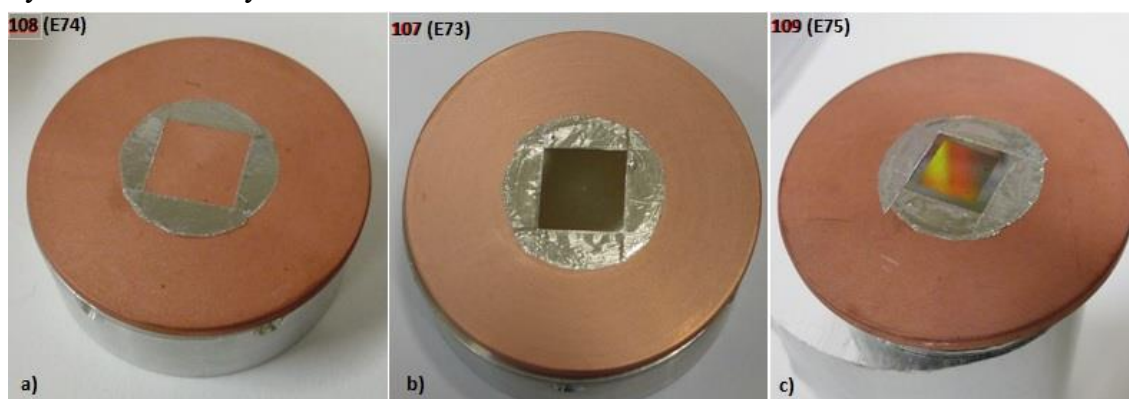
#### 4.4.4 Měření emisivity struktur

Na wolframových vzorcích sady B, byly měřeny emisivity kryogenní metodou, jež je určená pro měření emisivity a absorpce u vysoce reflexních povrchů. Měření probíhala na ÚPT AV ve spolupráci s Ing. Tomášem Králíkem, Ph.D. Měřen byl vždy vzorek bez struktury a následně s výslednou jemnou strukturou, jež jsme před tím vytvořili za pomoci RIE. Běžná velikost vzorků pro tato měření bývá o průměru 40 mm, což odpovídá požadavkům zkušební komory. Abychom mohli měřit emisivitu i na našich značně malých nekruhových vzorcích, byla jako základní nosič použita měděná kruhová destička.

Jelikož vzorky wolframu jsou značně malé oproti celkové ploše nosiče, bylo zapotřebí vyzkoušet různé postupy pro to, aby bylo možné měření realizovat. Samotná měď mívá emisivitu do 1 %, ale při přilepení na střed nosiče wolframového vzorku, by v důsledku tmavých až černých hran, mohly do měření vnést velkou chybu. Jedno procento stoprocentně černé plochy na odrazivém povrchu vzorku s 1 % absorptivitou zvýší celkovou absorptivitu vzorku přibližně na dvě procenta. Bylo tedy nutností vyřešit otázku vyloučení parazitních jevů, když vzorek není přes celou plochu Cu nosiče. Tento činitel má velký vliv na výslednou absolutní přesnost výsledků.

Po několika úpravách a měřeních při teplotě 240 K, což je teplota, při které se emisivita měří nejlépe, jsme následně realizovali referenční měření. Změřili jsme v rozsahu 20 – 320 K emisivitu použitého nosiče. Následně jsme do středu Cu nosiče přilepili wolframový vzorek a jeho hrany oblepili Al páskou. Na druhém kuse nosiče jsme ve stejném rozestupu, ovšem tentokrát bez wolframového vzorku, nalepili stejným způsobem Al pásku. Příprava jednoho vzorku před měřením zabrala cca 1 den, následně pro každé měření je zapotřebí další minimálně den, někdy i více, podle výsledků a nutných úprav či technických problémů.

V dalším kroku jsme tedy změřili emisivitu samotného Cu nosiče v daném teplotním rozsahu. Následně jsme změřili za stejných podmínek emisivitu Cu nosiče s Al páskou. Až po té jsme změřili nosič s čistým vzorkem wolframu oblepený Al páskou a na závěr nosič s wolframovým vzorkem se strukturou, oblepený rovněž Al páskou totožně, jako v předchozích případech. Jelikož každý za materiálů vnáší do výsledného měření určitou vlastní emisivitu, a tedy pro nás vlastně chybu, bylo zapotřebí ze všech výsledků provést korelaci na wolframový vzorek bez struktury a následně se strukturou. Cu nosič a Al páška pro nás byly v tomto případě pozadí stejně jako plocha čistého wolframu, abychom byli schopni zjistit výslednou emisivitu pouze vytvořené struktury na wolframovém vzorku.

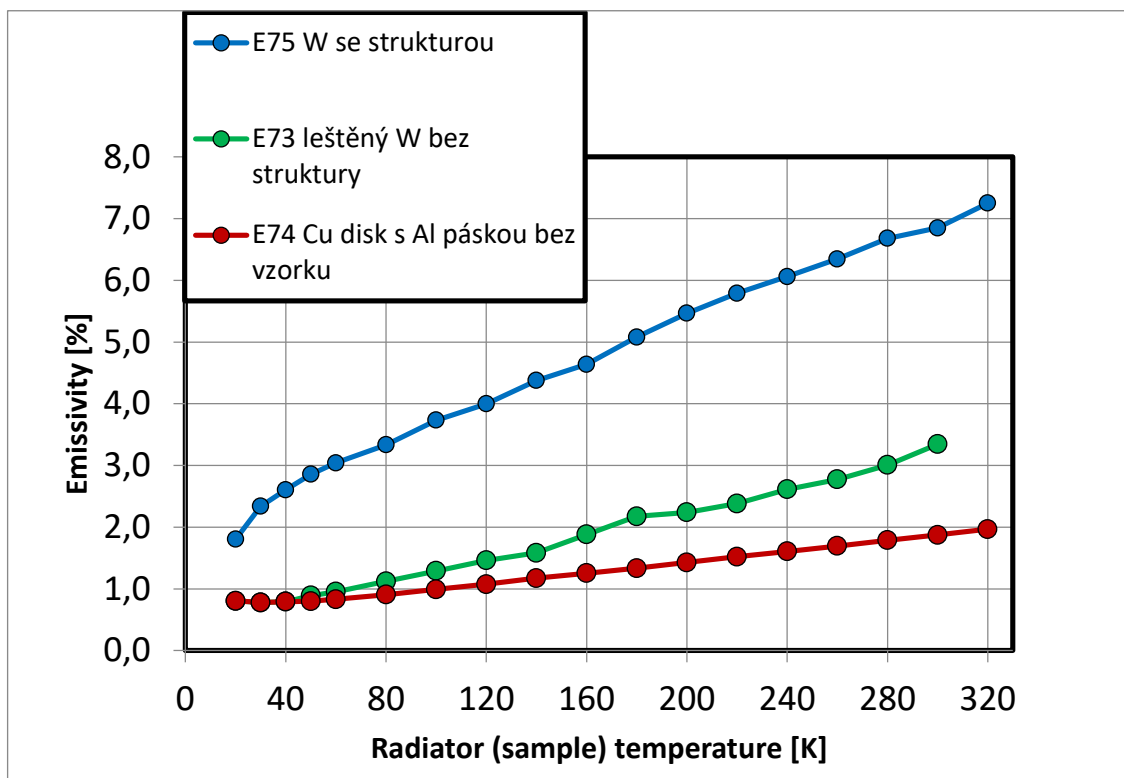


**Obrázek 43:** Vzorky pro měření emisivity a následnou korelaci: a) Cu nosič s Al páskou; b) Cu nosič s čistým wolframovým vzorkem a Al páskou; c) Cu nosič s wolframovým vzorkem se strukturou a Al páskou.

Po provedení korelace, jsme dostali emisivitu wolframového vzorku s jemnou strukturou. Emisivita se pohybovala od 1,8 % do 7,25 % v závislosti na teplotě (Obrázek



44), tj. 20 K – 320 K. Pomocí Wienova posunovacího zákona můžeme vypočítat rozsah vlnových délek, které odpovídají daným teplotám, při kterých byla emisivita měřena. Pro teploty 20 K - 320 K se pohybujeme v rozmezí vlnových délek 144,90  $\mu\text{m}$  - 9,056  $\mu\text{m}$ , což odpovídá infračervené oblasti záření.



**Obrázek 44:** Výsledná emisivita wolframového vzorku se strukturou (modrá křivka) po korelaci vzhledem k emisivitě čistého wolframového substrátu (zelená křivka) a základního měděného nosiče s hliníkovou páskou (červená křivka).

Porovnáme-li emisivitu čistého wolframového vzorku a emisivitu vytvořené struktury, je zde vidět značný nárůst emisivity, což je velice žádoucí pro použití v oblasti selektivních emitorů pro termofotovoltaiku. Pro lepší představu o emisivitě v různých podmínkách by bylo do budoucna vhodné tento experiment realizovat ještě několikrát. Jedinou nevýhodou této metody je, že je určena pro měření pouze do pokojové teploty a není možné pomocí ní ověřit emisivitu při teplotách vyšších. I tak je z grafu patrné, že s rostoucí teplotou roste i emisivita struktury, na základě čehož můžeme předpokládat, že ve vyšších teplotách se bude chovat velice obstojně. A tedy i v oblasti viditelného záření by měla být emisivita znatelnější, což je klíčové pro tento experiment.

#### 4.4.5 Vybrané HT keramiky v kombinaci s TV wolframu

Okrajově jsme se věnovali i potencionálnímu využití některých vysokoteplotních keramik pro selektivní emitory v kombinaci s TV wolframu. Za pomoci

magnetronového naprašování, jsme na ÚPT AV ve spolupráci s Ing. Tomášem Fořtem, Ph.D. a Ing. Jaroslavem Sobotou, CSc. vytvářeli wolframové TV odlišných tloušťek.

Vzhledem k dostupnosti materiálů a jejich vlastnostem, jsme zvolili dvě keramiky. Jednu běžně dostupnou - korundovou keramiku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a druhou vyrobenou prof. Cihlářem z Ceitec - zirkoničitou keramiku dopovanou 3mol% yttria  $\text{ZrO}_2$ -3mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Klíčovou vlastností těchto materiálů byla teplota tání, jež se pro  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pohybuje nad 2000 °C, TZ3YB okolo 2700 °C, wolfram 3422 °C. Zaměříme-li se ovšem na teplotní roztažnost těchto materiálů, je zřejmé, že keramické materiály na rozdíl od wolframu mají teplotní roztažnost mnohem větší. Pro  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se pohybuje okolo  $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , TZ3YB  $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , wolfram  $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . I přes značný rozdíl v teplotních roztažnostech keramik vzhledem k wolframu, jsme následně podrobili kombinaci těchto materiálů vysokoteplotním zkouškám, abychom zjistili, jak budou reagovat keramiky jakožto nosný substrát spolu s TV wolframu o tloušťkách 0,5  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  a 1,5  $\mu\text{m}$  při vysokých teplotách.

Před samotným procesem naprašování jsme zařízení kompletně vyčistili, abychom předešli případné kontaminaci vzorků zbytky materiálů, jež byly naprašovány v minulosti. Naprašování probíhalo na zařízení VPA-19 společnosti Aurion Anlegentechnik (Obrázek 45). Dle zvolené tloušťky, jež jsme požadovali vytvořit, jsme vzorky rozdělili do 3 ze 4 oblastí, k tomu určených a 4 oblast jsme zaslepili, aby nedocházelo k naprašování na prázdnou oblast a zbytečnému plýtvání materiálu. Pro naprašování byl použit wolframový target. Proces probíhal za následujících podmínek:

- První fáze – leptání

wolframový terč v pozici C, leptací talíř v pozici B.

Ventil V1 pro vyšší tlaky v komoře, tlak při 40 sccm Ar

Leptání pozice 1, 2, 3 při 150 W, 300 s, 8,19 sccm Ar,  $P = 0,275 \text{ Pa}$

Po leptání tlak  $8,5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$

- 1. ohřev vzorků

Startovací  $P = 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$

Ve 4 min, výkon 100 %,  $T_{\text{max}} 600 \text{ °C}$ ,  $8,4 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$

V 56 min, výkon 50 %, v 60 min 582 °C,  $8,2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$

- 2. ohřev vzorků

Startovací  $P = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ , startovací  $T = 105 \text{ °C}$

Ve 4 min, 100 %,  $T_{\text{max}} 600 \text{ °C}$ ,  $7,1 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$

V 56 min, 50 %, v 60 min 582 °C,  $7,0 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$

- 3. ohřev vzorků

Startovací tlak  $3,4 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$

Ve 4 min, 100 %,  $T_{\text{max}} 600 \text{ °C}$ ,  $9,3 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$

V 56 min, 50 %, v 60 min 582 °C,  $9,1 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$

- Depozice wolframu – 500 nm pozice 1, 100 nm pozice 2, 1500 nm pozice 3

Startovací tlak  $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$

---

Předprašování, 600 W, 300 s, 40 sccm Ar, přiškrcení V1  $U_{\text{mag}} = -123 \text{ V}$ ,  $P = 1,20 \text{ Pa}$

Naprašování poz.1, 600 W, 1600 s, 40 sccm Ar, přiškrc. V1  $U_{\text{mag}} = -125 \text{ V}$ ,  $P = 1,20 \text{ Pa}$

Oscilace  $\pm 45^\circ$ , 2,726 ot/min,  $C_1 = 43,0\%$ ,  $C_2 = 13,3 \%$ ,  $U_{\text{sub}} = -14 \text{ V}$ ,  $P = 1,21 \text{ Pa}$

Naprašování poz.2, 600 W, 3200 s, 40 sccm Ar, přiškrc. V1  $U_{\text{mag}} = -121 \text{ V}$ ,  $P = 1,21 \text{ Pa}$

Oscilace  $\pm 45^\circ$ , 2,726 ot/min,  $C_1 = 43,0\%$ ,  $C_2 = 13,3 \%$ ,  $U_{\text{sub}} = -15 \text{ V}$ ,  $P = 1,21 \text{ Pa}$

Naprašování poz.3, 600 W, 4800 s, 40 sccm Ar, přiškrc. V1  $U_{\text{mag}} = -120 \text{ V}$ ,  $P = 1,21 \text{ Pa}$

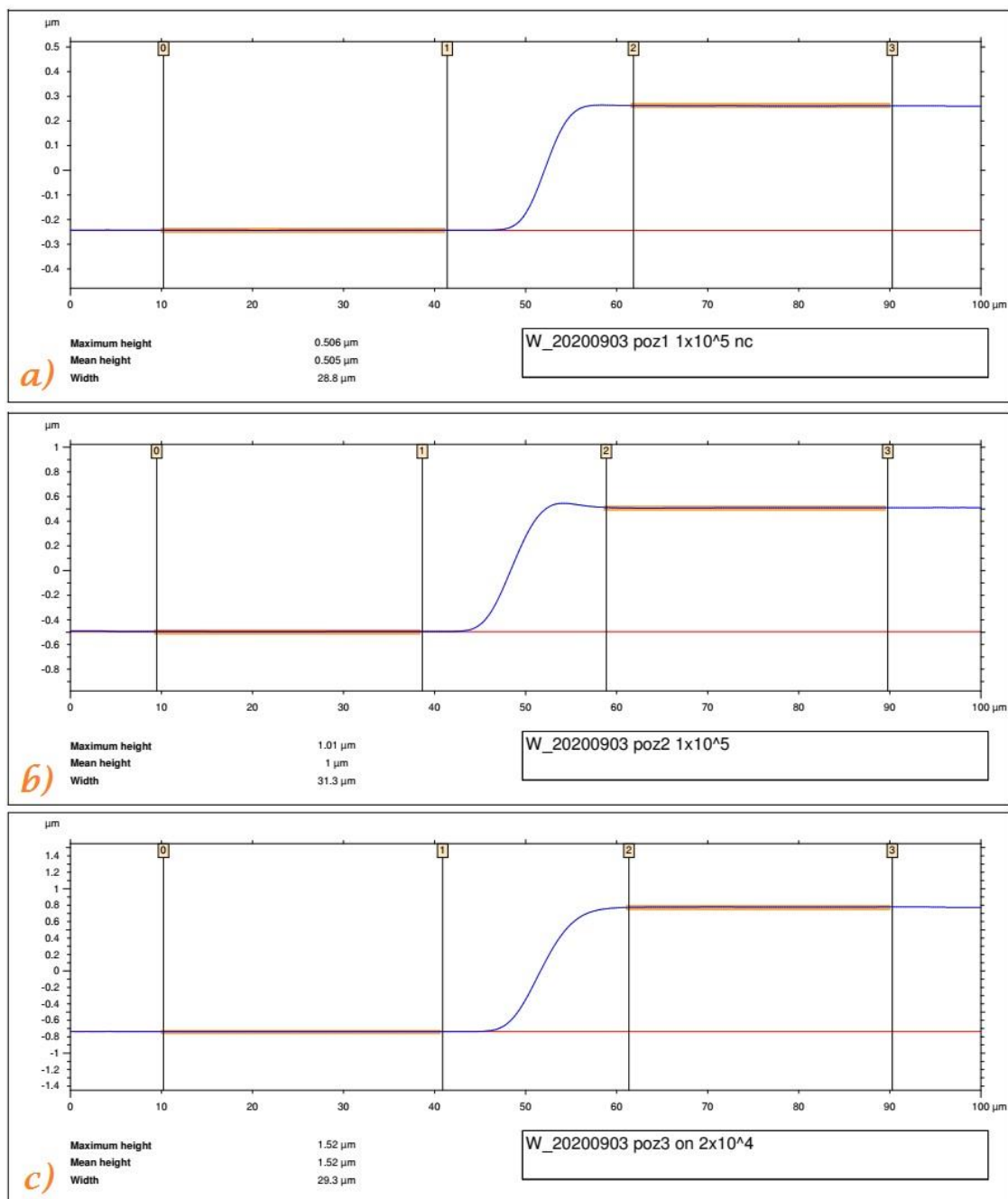
Oscilace  $\pm 45^\circ$ , 2,726 ot/min,  $C_1 = 43,0\%$ ,  $C_2 = 13,3 \%$ ,  $U_{\text{sub}} = -15 \text{ V}$ ,  $P = 1,21 \text{ Pa}$

- Ustálení tlaku na  $9 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ , konec procesu.



**Obrázek 45:** Rozložení vzorků v naprašovacím zařízení do pozic 1 až 3.

Společně s keramikami, jsme naprašovali rovněž totožné vrstvy i na laboratorní sklíčka a kousek křemíkového waferu, které sloužily, jako kontrolní vzorky a pro měření tloušťky nanesené vrstvy. Na waferu jsme udělali permanentním fixem kontrolní čáru. Po naprašení TV jsme mechanicky pod mikroskopem odstranili TV v místě kontrolní čáry. Vzorek jsme očistili od případných zbytků jednak kombinací lih + benzín a následně jsme jej na okamžik pomohli do studené ultrazvukové lázně a poté jsme jej ofoukli pod proudem vzduchu, aby nám zbytky nevnášely chybu do měření. Následně jsme profilometrem změřili tloušťku vytvořené vrstvy. Pro každý vzorek jsme provedli 5 měření v různých částech kontrolní čáry (Obrázek 46). Změřená tloušťka TV nám vyšla pro  $0,5 \mu\text{m}$  v rozmezí  $0,506 - 0,507 \mu\text{m}$ , pro  $1,0 \mu\text{m}$  v rozmezí  $1,0 - 1,01 \mu\text{m}$  a pro  $1,5 \mu\text{m}$  vyšla měření v rozmezí  $1,51 - 1,52 \mu\text{m}$ . Z výsledků profilometru je zjevné, že námi zvolený postup a nastavení pro vytváření wolframových TV byl velmi přesný.



**Obrázek 46:** Ukázka výsledků měření tloušťky wolframových TV pro: a) 0,5  $\mu\text{m}$ ; b) 1,0  $\mu\text{m}$ ; c) 1,5  $\mu\text{m}$ .

#### 4.4.6 Zkoušky vysokoteplotního stárnutí

Zkoušky byly realizovány dle normy ČSN EN 60068-2-2: Zkoušky – Zkouška B: Suché teplo (2008). V teplotní komoře není možnost nastavení proudění vzduchu, nedocházelo tedy k nechtěnému ochlazování zkoušených vzorků. Změna teploty v komoře probíhala pozvolně, tj. vzorek byl do komory vložen při okolní teplotě a následně docházelo k pozvolnému zvyšování teploty v komoře, dokud nedosáhla tempováním na požadovanou teplotu. Stejným způsobem byla teplota snižována po dokončení ohřevu na danou teplotu. Tím se docílilo rovnoměrného prohřátí vzorku a nedocházelo k teplotním šokům vzorků. Průměrná rychlost změny teploty v komoře nesmí přesáhnout 1 K/5 min.

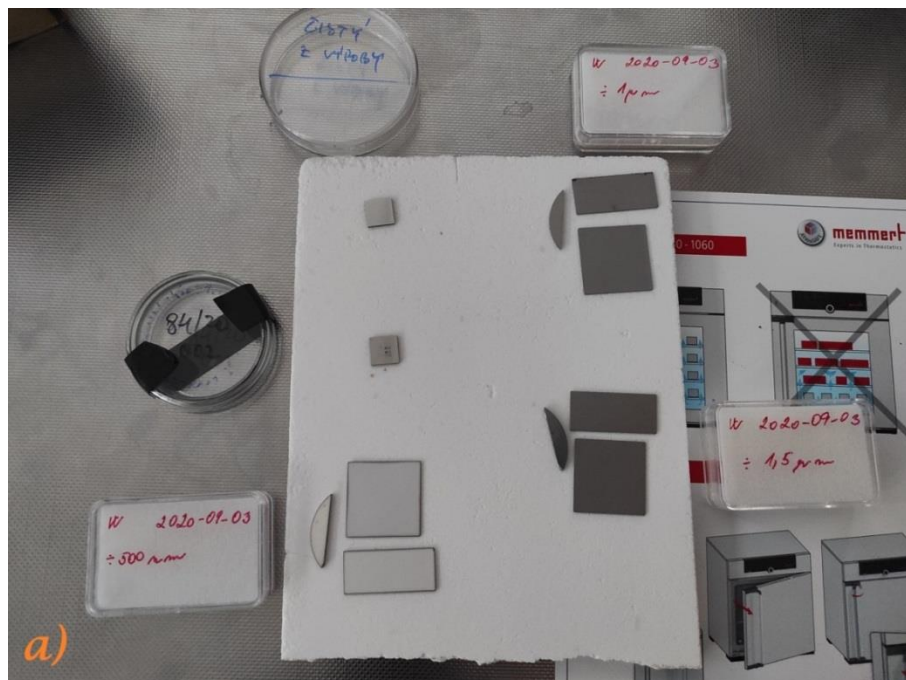
Měření bylo realizováno dvěma metodami. První metodou byly dlouhodobé zkoušky tepelné odolnosti, druhou metodou krátkodobé zkoušky tepelné odolnosti. Stupně přísnosti pro dlouhodobé měření byly  $\rightarrow 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  po dobu 168 h. Teplotám byly vystaveny vzorky sady C, tj.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramiky s TV wolframu, TZ3YB s TV wolframu a dále vzorky sady B, tj. lapovaný wolfram bez struktury a se strukturou. Celkem bylo 9 keramických vzorků, z toho 3x2  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 3x1 TZ3YB. Na keramických vzorcích byly nanášeny TV ve třech tloušťkách – 0,5  $\mu\text{m}$ , 1,0  $\mu\text{m}$  a 1,5  $\mu\text{m}$ . TV byly vytvořeny pomocí magnetronového naprašování na ÚPT AV.

K teplotním zkouškám byla použita vsázková vypalovací pec ST-1700MX-I (Obrázek 47) výrobce Zhengzhou Sutong Electric Equipment Co. Vnitřní rozměry pece jsou 150 × 150 × 150 mm a pro ohřev slouží celkem 6 topných těles z  $\text{MoSi}_2$  (disilicid molybdenu, elektricky vodivý, odolný oxidaci, používá se k vytápění až do 1800  $^{\circ}\text{C}$  a teplota tání je 2030  $^{\circ}\text{C}$ ). Izolace je z lehkého korundového vlákna ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).



**Obrázek 47:** Vysokoteplotní pec ST-1700MX-I, UMEL, FEKT, VUT.

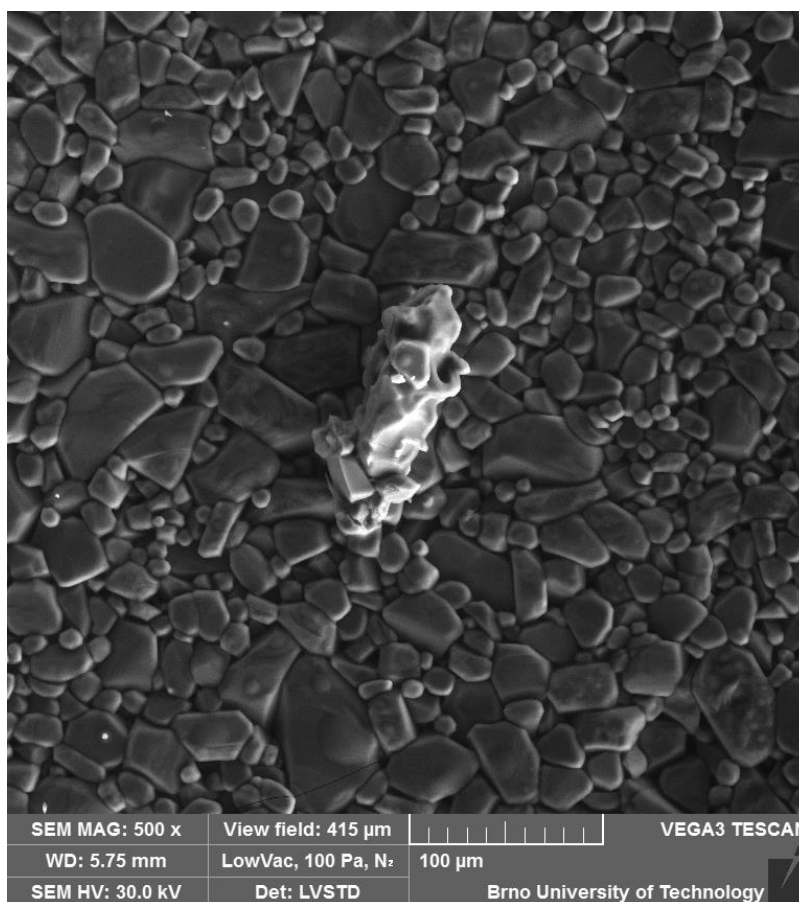
Po dokončení dlouhodobých teplotních zkoušek jsme pomocí konfokálního mikroskopu, SEM mikroskopu a prvkové analýzy zkontrolovali změny, jež na vzorcích během zkoušky proběhly.



**Obrázek 48:** Vzorky keramik s wolframovými TV a wolframové vzorky bez struktury a se strukturou: a) rozložení vzorků před teplotní zkouškou; b) vzorky po teplotní zkoušce.



U keramických materiálů došlo k naprosté eliminaci wolframových TV (Obrázek 48). Korundové keramiky navíc značně zbělaly a nepravidelně se na jejich povrchu vytvořily shluky (Obrázek 49). Soudržnost materiálu byla zachována. Po prvkové analýze jsme zjistili, že výsledný materiál substrátu je oxid hliněnatý AlO s hmotnostním obsahem 38,04 % kyslíku O, 59,42 % hliníku Al a se stopovým množstvím hořčíku Mg a křemíku Si. Nepravidelné shluky (Obrázek 49), jež se vytvořily na povrchu korundových vzorků, měly totožné složení jako vzorek sám, jednalo se tedy o částečné uvolnění a shlukování základního materiálu vzorku na jeho povrchu. Přičemž ke ztrátě tloušťky vzorku prokazatelně ve větší míře nedošlo.



**Obrázek 49:** Shluk na povrchu korundové keramiky po dlouhodobé vysokoteplotní zkoušce.

Po TV wolframu nezůstaly ani stopové zbytky na povrchu substrátu. Domnívali jsme se, že zbytky TV mohly částečně sublimovat do substrátu vzorku, což ale prvková analýza, provedená v lomu korundového vzorku nepotvrdila. Složení dle analýzy byl hliník Al (wt 47,21 %), kyslík O (wt 41,10 %), uhlík C (wt 10,38 %) a stopové množství hořčíku Mg a křemíku Si. Došlo tedy pravděpodobně k odpaření TV vlivem působení kyslíku a vysoké teploty po celou dobu zkoušky.

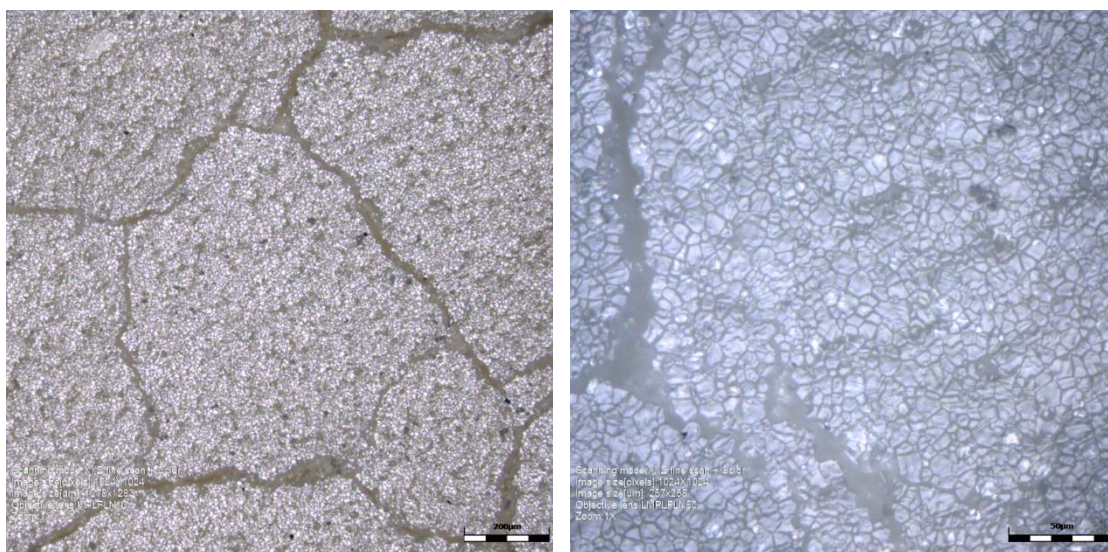
V okolí korundových i zirkoničitých keramik byl větší i menší výskyt krystalků na nosné podložce, jež k ní ale nebyly připečeny (Obrázek 50).



**Obrázek 50:** Krystalky v okolí keramických vzorků po dlouhodobé vysokoteplotní zkoušce.

Tyto krystalky jsme rovněž podrobili prvkové analýze, která zaznamenala kyslík O (wt 36,95 %), křemík Si (wt 30,62), uhlík C (wt 28,58 %), stopové množství hliníku Al a sodíku Na.

U vzorků zirkoničité keramiky došlo k výraznému prohnutí od krajů ke středu směrem nahoru. TV wolframu byly stejně jako u korundové keramiky pryč. Stopové zbytky W rovněž nebyly nalezeny ani na jeho povrchu ani v blízkém okolí. Na povrchu zirkoničité keramiky byly pouze jasně patrné praskliny způsobené tepelným namáháním (Obrázek 51).



**Obrázek 51:** Praskliny na povrchu zirkoničité keramiky po dlouhodobé vysokoteplotní zkoušce.



Třetím druhem vzorků byly lapované wolframové vzorky (jeden s vytvořenou strukturou, druhý bez struktury), abychom mohli pozorovat případné změny jak na samotném povrchu, tak na struktuře. Bohužel tyto vzorky se v průběhu teplotních zkoušek rovněž „odpařily“ a na jejich místě zůstaly mírné prohlubně, odpovídají rozměrům vzorku (Obrázek 48 b). Tato reakce je u wolframu trochu nečekaná, vzhledem k teplotě tání, která se pohybuje kolem 3422 °C, je tento materiál považován za jeden z nejobtížněji tepelně zpracovatelných mezi kovy. Jednou z možností je, že u wolframu docházelo k postupné oxidaci, až se oxid změnil na skupenství kapalné a byl odpařen či sublimoval do podložky. Ve zbylých prohlubních po wolframových vzorcích a jejich blízkém okolí, byly nalezeny jemné krystalky (Obrázek 52).

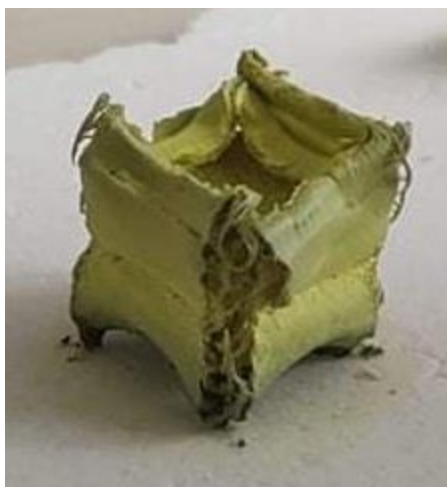


**Obrázek 52:** Krystalky v prohlubních po wolframových vzorcích a jejich blízkém okolí.

Tyto krystalky byly připečeny k povrchu podložky, tudíž jsme odebrali část krystalků spolu s částí podložky, jež jsme před tím analyzovali samostatně a následně jsme podrobili prvkové analýze také odebrané vzorky krystalků s podložkou. Je zde možnost, že wolframové vzorky v daných podmínkách mohly s podložkou zareagovat a tím se podílet na jeho eliminaci, nebo mohlo dojít ke změně skupenství a wolfram částečně sublimoval do podložky. Bez pochyby měla na celém procesu opět velký vliv přítomnost kyslíku spolu s teplotou a dobou, po kterou byl experiment prováděn. Na základě analýzy jsme zjistili, že nosná podložka se skládá z kyslíku O (wt 41,32 %), hliníku Al (wt 31,94 %), uhlíku (wt 18,88 %) a stopového množství křemíku Si. Podložkou je tedy korundová keramika. Po provedení prvkové analýzy vzorku připečených krystalků spolu s částí podložky, nám vyšlo složení kyslíku O (wt 40,32 %), hliníku Al (wt 39,21 %) a uhlíku C (wt 20,47 %), což odpovídá složení nosného podložky. Je tedy možné, že se jedná opět o shluky korundové keramiky, které se vytvořily i na povrchu korundových substrátů. I v tomto případě vše naznačuje tomu, že došlo k odpaření i wolframových vzorků o tloušťce 1 mm.

Abychom zjistili, za jakých teplot dochází u wolframových vzorků k jejich eliminaci, podrobili jsme je následně krátkodobým zkouškám, kdy byl použit pouze vzorek lapovaného wolframu sady B se strukturou na 1/2 vzorku. Nosná deska byla opět z totožného materiálu jako v předchozí zkoušce. Bylo tedy možné pozorovat jak oblast struktury, tak samotný vzorek a vzájemnou reakci s nosnou podložkou. Navržené stupně přísnosti pro tuto zkoušku byly 1000 °C po dobu 2 h, kontrola vzorku, 1200 °C po dobu 2h, kontrola vzorku a 1400 °C po dobu 2 h, konečná kontrola vzorku. Před započítím teplotních zkoušek jsme pozorovali pomocí optického mikroskopu zvolenou oblast se strukturou tak, aby byl vidět leptaný motiv a mohli jsme následně pozorovat případné změny na přechodu struktura-substrát. Náběh a sestup teploty v komoře byl opět po celou dobu pozvolný, stejně jako v předchozím experimentu.

Po prvním kroku stupně přísnosti 1000 °C po dobu 2 h jsme již pozorovali razantní změny na W vzorku. Vzorek od horizontálního středu narostl do obou směrů (nahoru i dolů) a zvětšil svou výšku z 1 mm na 10 mm a zároveň došlo k propadu ve středové části z obou narostlých stran. Vzorek značně změnil také barvu ze stříbrné na nazelenalou až zeleno žlutou (Obrázek 53). Materiál byl poměrně křehký, uvolňovaly se otřepy a bylo pozorováno oddělování vrstev materiálu.



**Obrázek 53:** Wolframový vzorek po krátkodobých teplotních zkouškách - 2h na 1000 °C.

Zkouška prokázala jasný projev oxidace wolframového vzorku. Teoreticky mohlo dojít k přeměně na oxid wolframičitý  $\text{WO}_2$ , jež má teplotu tání okolo 1700 °C, projevuje se bronzovým zbarvením a vzniká převážně v důsledku nedostatku kyslíku, což neodpovídá projevům pozorovaným na našem vzorku. Mnohem pravděpodobnější je, že došlo k přeměně na oxid wolframový  $\text{WO}_3$ , jehož teplota tání se pohybuje okolo 1470 °C a jeho zbarvení bývá žluto zelené [31]. Vezmeme-li v úvahu zbarvení a teplotu tání, došlo tedy s největší pravděpodobností u prvních teplotních zkoušek nejdříve k oxidaci wolframu na  $\text{WO}_3$  a po dosažení resp. překročení teploty 1470 °C po dobu dostatečně dlouhou, přešel tento oxid ze skupenství pevného do skupenství kapalného a

následně byl v důsledku vysoké teploty 1600 °C, působící dlouhodobě, úplně odpařen. Na základě těchto výsledků již nebylo zapotřebí pokračovat v dalším zvyšování teplot.

#### **4.4.7 Zkoušky radiační odolnosti**

Zkoušky radiační odolnosti byly provedeny ve společnosti VF, a. s. v kontrolovaném pásmu na ozařovači OG-8 za pomoci ZIZ, který simuloval vystavení wolframového vzorku záření gama o energii 0,6616 MeV. Tato zkouška byla provedena pouze jako doplňující, protože termofotovoltaické systémy mohou být použity i v oblasti vesmíru, kde je zvýšený výskyt radiace. Vzhledem k vlastnostem wolframu, jež patří mezi jedny z materiálů s velice dobrými stínícími schopnostmi vůči IZ, nebyly výsledky zkoušky nijak zvlášť překvapivé.

Vzorky byly ozařovány Cs-137, dávkovým příkonem 8 Gy/h po dobu 600 s. Po době kratší než 1 h, byla tato zkouška opakována. Postup pro ozařování byl použit totožný, jaký se používá při zkouškách přetížení. Před zkouškou a po ní byl vzorek pozorován pod optickým a SEM mikroskopem, kde jsme sledovali povrchové změny materiálu. Na vzorku nebyly zaznamenány žádné změny oproti stavu před započítím zkoušky. Vzhledem k radiační odolnosti wolframu by bylo zapotřebí v budoucnu provést tuto zkoušku v rámci celého TFCV systému, aby bylo možné sledovat odezvy tohoto systému v reálném čase před, během a po zkoušce dle příslušných postupů stanovených normou.

## 5 DISKUZE VÝSLEDKŮ A ZÁVĚR

Hlavním záměrem dizertační práce bylo, využít běžně dostupné technologie a vyvinout novou metodu speciálně pro vytváření nano-struktur za účelem zvýšení emisivity vzorků tak, aby jejich selektivní vlastnosti byly v souladu s potřebami křemíkových FV článků. TFMV systémy, na kterých se doposud prováděly výzkumy ve světě, se specializovali především na použití VF článků z materiálů jako je arsenit-gálium, jež dosahují větší výnosnosti v IR oblasti, kdežto křemíkové jsou vhodnější pro oblast VID a NIR. A právě na tuto oblast jsme se zaměřili my. Pro vytváření velmi jemných struktur je klíčovou složkou použitého substrátu drsnost povrchu. Z toho důvodu jsme se v první fázi věnovali úpravě drsnosti povrchu. Tyto úpravy byly realizovány na dvou sadách vzorků (A a B) pro které byl použit v obou případech wolframový materiál s vysokou čistotou. Zvolili jsme mechanické lapování, jež probíhalo ve dvou fázích – hrubé a následně jemné, pro docílení co nejlepších výsledků. U vzorků sady A jsme takto docílili z původní drsnosti 599 nm na 11 nm po lapování. Pro vzorky sady B jsme již využili profesionálních zařízení společnosti Thermo Fisher Scientific, kde jsme se dostali na drsnosti 3 až 34 nm. Metoda elektrochemického leštění se v tomto případě příliš neosvědčila.

Před samotným vytvářením jemných struktur jsme provedli simulaci pomocí Solidworks 3D CAD, kdy jsme si ověřili, zda při vytvoření požadovaných struktur, bude tato struktura resp. jednotlivé dutiny, fungovat jako rezonátor, jež mají za úkol podpořit selektivní vlastnosti emitoru. Na základě úspěšné simulace, jsme zvolili dvě z dostupných technologií, u kterých byla pravděpodobnost proveditelnosti námi požadovaných jemných struktur reálná. Vytváření struktur za pomoci FIB jsme použili dva druhy materiálu – zirkoničitou keramiku dopovanou oxidem yttria a wolfram. Keramické materiály byly zařazeny do procesu vývoje selektivních emitorů, pro jejich výborné tepelné vlastnosti. Technologie FIB dosahovala dobrých výsledků pro oba materiály, bohužel zdlouhavost procesu v důsledku limitů této metody by byla pro pokrytí větších ploch strukturou naprosto nevhodná. Proto jsme přešli k druhé zvolené technologii, již bylo RIE. V tomto procesu jsme vynechali keramické materiály, které jsme zařadili až do dalších experimentů. Pro vytváření struktur RIE jsme tedy použili pouze wolframové vzorky sady A, pro docílení optimálního postupu a následně wolframové vzorky sady B, pro vytváření výsledných požadovaných struktur, jejíž rozměry pro podmínky VID a NIR oblasti jsou následující – průměr dutin 655 nm, hloubka dutin 440 nm a perioda max. 1  $\mu$ m. Rozměry struktury byly vypočítány na základě šířky zakázaného pásu křemíkového FV článku a za pomoci Besselových funkcí, které se běžně používají pro výpočty rezonátorů. V průběhu optimalizačního postupu na vzorcích sady A jsme volili odlišné jemnosti struktur, na základě kterých jsme zjišťovali, za pomoci mikroskopie, který ze zvolených postupů nám vnáší do procesu nežádoucí výsledky jako např. podleptání. Po dosažení optimálního postupu

jsme použili vzorky sady B, na které jsme novou metodu aplikovali pro tvorbu výsledné požadované struktury.

U výsledné struktury jsme provedli zkoušku emisivity, abychom zjistili, zda došlo ke zlepšení selektivních vlastností emitoru, což je pro tuto práci velmi klíčový faktor. Jelikož povrch wolframového vzorku byl vysoce reflexní, nemohli jsme použít běžné metody pro měření emisivity. Pro tyto účely bylo možné použít kryogenní metodu, jež je určená pro měření emisivity od 20 K do 320 K, což odpovídá vlnovým délkám infračervené oblasti. V důsledku velikosti vzorku a případného vnesení chyb do měření z povrchu hran vzorku, jež byly tmavší, jsem po několika měřeních na základě korekce výsledků pro zaměření se na danou strukturu, jsme došli k velmi pozitivnímu výsledku. Emisivita lapovaného wolframového substrátu se pohybovala od 0,8 % do cca 3 %, kdežto emisivita wolframového vzorku se strukturou resp. emisivita struktury jako takové, se pohybovala cca od 2 % do 7 %. Můžeme tedy říci, že požadované zvýšení emisivity díky jemné struktuře vytvořené námi vyvinutou metodou se skutečně potvrdilo. Při tomto experimentu jsme byli limitováni teplotami, při kterých jsme mohli emisivitu měřit, což znamená, že pro teploty okolo 900 K a výše nebylo v rámci této technologie možné přímo změřit. Ovšem z křivky nárůstu emisivity v závislosti na teplotě, se dá předpokládat, že i za vyšších teplot tj. i ve viditelné oblasti spektra, bude emisivita struktury stoupat. V budoucnu by bylo vhodné provést simulaci za pomoci výpočtových programů předpokládaného vývoje emisivity při vyšších teplotách.

I přes to, že dosažené drsnosti lapovaného povrchu byly výborné, rozsahy drsnosti povrchu v ploše i v linii se lišily a dle pohledu na vzorky sady A i sady B pomocí mikroskopu, byly zjištěny zbytky zrn lapovacích past, jež zůstaly zachyceny v základním materiálu. Rozmístění a velikosti těchto nečistot byly nepravidelné a byly dosti nepříjemnou součástí při vytváření struktur. Proto jsme se v závěru experimentu vytváření struktur zaměřili na jejich eliminaci, která bude jistě přínosem pro budoucí experimenty, kde se tento postup lapování může používat. Této oblasti jsme nevěnovali tolik času, jako samotným experimentům struktur, i tak technologie iontového odprašování vrchní vrstvy vzorku spolu s nečistotami či jejich odleptání elektrochemickou cestou mají v budoucnu své místo.

Protože TFCV systémy mohou být využity například v oblasti vojenství, kde zdrojem širokého spektra záření může být např. hoření plynů, kde by se TFCV systém uplatnil i jako rekuperační systém, tak rovněž může být použit například pro vesmírné účely, kde zdrojem záření bude radiace. Velkým rozdílem v těchto dvou oblastech použití jsou teploty, při kterých by TFCV systém pracoval. Pro vojenské účely se jedná o teploty vysoké v rozmezí 900 K až 2000 K, kdežto v podmínkách vesmíru se pohybujeme v teplotách blízkých absolutní nule. Vlastnosti vytvořených struktur v podmínkách blízkých absolutní nule jsme ověřili při měření emisivity, kdy byly vzorky vystaveny teplotám až kolem 20 K. Pro účely tepelné odolnosti použitých materiálů ve vysokých teplotách jsme provedli teplotní zkoušky na vzorcích dvou HT

keramik (zirkoničitá s oxidem yttria a korundová) s nanesenými TV wolframu o různých tloušťkách. Stejným teplotním zkouškám jsme vystavili i wolframové substráty. U vzorků bylo hlavním cílem pozorovat soudržnost TV s keramickými materiály a u všech vzorků případné změny z pohledu nárůstu oxidových vrstev či povrchových změn. Při dlouhodobém experimentu byly stupně přisnosti 1600 °C, doba 168 h. Po dokončení dlouhodobé tepelné zkoušky jsme přišli o všechny TV i samotný wolframový substrát. U keramických substrátů došlo k mírné změně barvy a narušení povrchu. Na povrchu a v lomu keramických materiálů bylo za pomoci prvkové analýzy zjišťováno, zda wolfram sublimoval do substrátu či nikoliv. Tato teorie se nepotvrdila, stopové zbytky wolframu nebyly nalezeny ani na povrchu ani v samotném substrátu. Abychom zjistili, k jakým procesům v průběhu zkoušek došlo, provedli jsme tento experiment ještě jednou, tentokrát pouze s wolframovým substrátem se stupněm přisnosti 1000 °C, po dobu 2 h. Po této době došlo k masivnímu nárůstu wolframu od horizontální roviny v obou směrech tj. nahoru i dolů. Teplota při experimentu byla značně nižší, než je teplota tání wolframu, ale dle barvy vzorku a jeho křehkosti bylo patrné, že došlo, i při těchto relativně nízkých teplotách pro wolfram, k jeho oxidaci. Z toho můžeme předpokládat, že při vyšší teplotě a delší době působení se tento proces rovněž projevil. V důsledku přítomnosti kyslíku došlo k oxidaci wolframového materiálu, následně ke změně skupenství, až k jeho úplnému odpaření. Přítomnost kyslíku a doba, po kterou byl wolfram vystaven daným podmínkám, byly pro tento stav klíčové. Pro účely budoucího výzkumu je nezbytné při teplotních experimentech využít inertní atmosféru nebo vakuum. Ani jednu z těchto možností jsme bohužel neměli k dispozici, nebylo tedy možné experiment zopakovat ještě v těchto podmínkách. Ovšem jedná se o velmi klíčový faktor, pro použití TFV systému ve vysokoteplotních podmínkách.

I přes velice dobré stínící schopnosti wolframu vůči IZ, jsme provedli jakožto doplňující experiment také zkoušky radiační odolnosti wolframového vzorku. V kontrolovaném pásmu byl vzorek vystaven ZIZ Cs-137, který představuje záření gama. Před zkouškou i po ní byl vzorek pozorován pod mikroskopem. Po zkoušce radiační odolnosti se neprojeví žádné rozdíly. V budoucnu by určitě bylo vhodné tuto zkoušku zopakovat, ovšem tentokrát pro celý TVF systém, kde by se případná poškození, degradace materiálů či zhoršení funkčnosti projevíly mnohem efektivněji.

Shrneme-li výsledky v rámci této práce, můžeme říci, že i přes problémy, které se během experimentů vyskytly a jejichž eliminaci jsme věnovali rovněž určité úsilí, mohou v budoucnu sloužit jako podnět pro další výzkum a vývoj. I přes tyto komplikace se nám podařilo zavést a ověřit novou metodu pro vytváření velice jemných struktur na wolframových substrátech za použití dostupných technologií. Pomocí takto vytvořených struktur jsme potvrdili rovněž nárůst emisivity vytvořeného prototypu selektivního emitru, čímž jsme dosáhli požadovaných výsledků, jež byly v rámci této práce stanoveny v hlavních cílech.



## 6 LITERATURA

- [1] COUTTS, Timothy J. An overview of thermophotovoltaic generation of electricity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2001, roč. 66, 1-4, s. 443-452. ISSN 09270248.
- [2] CHEETHAM, K.J., P.J. CARRINGTON, N.B. COOK a A. KRIER. Low bandgap GaInAsSbP pentanary thermophotovoltaic diodes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011, roč. 95, č. 2, s. 534-537. ISSN 09270248.
- [3] CHUBB, Donald L. Fundamentals of thermophotovoltaic energy conversion. 1st ed. Boston: Elsevier, 2007, xiii, 515 p. ISBN 04-445-3111-4.
- [4] DEPOY, D. M. et al Thermophotovoltaic Spectral Control. In: *Information Bridge: DOE Scientific and Technical Information* [online]. 2004 [cit. 10.4.2013]. Dostupné z: <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/850113-2PRErD/850113.pdf>
- [5] BAUER, T., I. FORBES, R. PENLINGTON a N. PEARSALL. Heat transfer modelling in thermophotovoltaic cavities using glass media. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2005, roč. 88, č. 3, s. 257-268. ISSN 09270248.
- [6] GREEN, Martin A. Third generation photovoltaics: advanced solar energy conversion. New York: Springer, 2006, xi, 160 p. Springer series in photonics, v 12. ISBN 35-404-0137-7.
- [7] LOWE, R. A., D. L. CHUBB a B. S. GOOD. The effect of temperature on the radiative performance of Ho-YAG thin film selective emitters. *IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion: conference record of the Twenty Fourth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. New York, N.Y: IEEE, 1994, roč. 1, č. 2, 1851 - 1854. ISBN 0-7803-1460-3.
- [8] BOSI, M. et al. Thermophotovoltaic generation: A state of the art review. *Proceedings of ECOS 2012: The 25th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems*. Perugia, Italy, 2012, 1 - 21.
- [9] BITNAR, B. et al. A TPV system with silicon photocells and a selective emitter. *Photovoltaic Specialists Conference: Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE*. 2000, 1218 - 1221. ISSN 0160-8371.
- [10] DURISCH, W., B. BITNAR, J.-C. MAYOR, Fritz VON ROTH, H. SIGG, H.R. TSCHUDI a G. PALFINGER. Small self-powered grid-connected thermophotovoltaic prototype system. *Applied Energy*. 2003, roč. 74, 1-2, s. 149-157. ISSN 03062619.
- [11] DURISCH, W., F. VON ROTH a W. J. TOBLER. Advances in Gas-Fired Thermophotovoltaic Systems. *Journal of Solar Energy Engineering*. 2007, roč. 129, č. 4, s. 416-. ISSN 01996231.
- [12] Viking 29: A Thermophotovoltaic Series Electric Hybrid. In: *WWU VRI: Western Washington University's Vehicle Research Institute* [online]. [cit. 2013-04-14]. Dostupné z: <http://vri.etec.wvu.edu/cars.html>

- [13] SAI, H., Y. KANAMORI a H. YUGAMI. Spectral and thermal properties of tungsten selective emitters with rectangular microcavities for thermophotovoltaic generations. *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion: joint conference of 13th PV Science*. Osaka, Japan: WCPEC-3 Organizing Committee, 2003, roč. 3, č. 1, 208 - 211. ISBN 4-9901816-0-3.
- [14] SAI, H., Y. KANAMORI, K. HANE, H. YUGAMI a M. YAMAGUCHI. Numerical study on tungsten selective radiators with various micro/nano structures. *Photovoltaic Specialists Conference: Conference Record of the Thirty-First IEEE*. 2005, 762 - 765. ISSN 0160-8371.
- [15] CHEN, Y.-B. a K.-H. TAN. The profile optimization of periodic nano-structures for wavelength-selective thermophotovoltaic emitters. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2010, roč. 53, 23-24, s. 5542-5551. ISSN 00179310.
- [16] CHEN, Y.-B. a Z.M. ZHANG. Design of tungsten complex gratings for thermophotovoltaic radiators. *Optics Communications*. 2007, roč. 269, č. 2, s. 411-417. ISSN 00304018.
- [17] TAKAGI, D., Y. SUZUKI a N. KASAGI. Pyrolyzed parylene structure as selective emitter for high-efficiency thermophotovoltaic power generation. *MEMS: IEEE 23rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*. 2010, 883 - 886. ISSN 1084-6999.
- [18] KIRIKAE, D., Y. SUZUKI a N. KASAGI. Selective-emitter-enhanced micro thermophotovoltaic power generation system. *MEMS: IEEE 23rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*. 2010, 1195 - 1198. ISSN 1084-6999.
- [19] CELANOVIC, I., N. JOVANOVIĆ a J. KASSAKIAN. Two-dimensional tungsten photonic crystals as selective thermal emitters. *Applied Physics Letters*. 2008, roč. 92, č. 19, s. 193101-. ISSN 00036951.
- [20] STAUFFER. Making electricity with photovoltaics: No sunshine required. *Energy futures*. 2011, 4 - 8. ISSN 1942-4671.
- [21] SAI, H., H. YUGAMI, Y. KANAMORI a K. HANE. Surface microstructured selective emitters for TPV systems. *Photovoltaic Specialists Conference: Conference Record of the Thirty-First IEEE*. 2005, 1016 - 1019. ISSN 0160-8371.
- [22] KRISHNA, M. G. et al Spectral emissivity of ytterbium oxide-based materials for application as selective emitters in thermophotovoltaic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1999, roč. 59, č. 4, s. 337-348. ISSN 09270248.
- [23] Keramické materiály. In: *Euromise* [online]. [cit. 2013-04-29]. Dostupné z: <http://ucebnice.euromise.cz/index.php?conn=0&section=biomech&node=node56>
- [24] Oxidová keramika – oxid hlinitý (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): Nejznámější materiál oxidové keramiky. In: *CeramTec* [online]. [cit. 2013-04-29]. Dostupné z: <http://www.ceramtec.cz/ceramic-materials/aluminum-oxide/>
- [25] Oxidová keramika – oxid zirkoničitý (ZrO<sub>2</sub>): Univerzální konstrukční materiál. In: *CeramTec* [online]. [cit. 2013-04-29]. Dostupné z: <http://www.ceramtec.cz/ceramic-materials/zirconium-oxide/>

- [26] PARK, Joon Bu. *Bioceramics: properties, characterizations, and applications*. New York: Springer, c2008, xii, 359 p. ISBN 978-038-7095-448.
- [27] EL-HOFY, Hassan. *Advanced machining processes: nontraditional and hybrid machining processes*. New York: McGraw-Hill Professional, 2005. ISBN 9780071453349.
- [28] SCHNEIDER, G. *Cutting Tools Applications*. George Schneider, Jr. Farmington Hills. Michigan. USA. ISBN 0-615-12191-8. 243 pp.
- [29] KOCMAN, K., PROKOP, J.; *Technologie obrábění*. 2. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM s.r.o., 2005. ISBN 80-214-3068-0.
- [30] KOSMAČ, A.; *Elektrolytické leštění korozivzdorných ocelí* [online]. 2009 [cit. 2017-01-06]. ISBN 978-2-87997-319-7. Dostupné z: [http://www.worldstainless.org/Files/issf/non-imagefiles/PDF/Euro\\_Inox/Electropolishing\\_CZ.pdf](http://www.worldstainless.org/Files/issf/non-imagefiles/PDF/Euro_Inox/Electropolishing_CZ.pdf)
- [31] JÄGER A.; *Mikroobrábění fokusovaným iontovým svazkem* [online]. 2017 [cit. 2021-01-06]. Dostupné z: <https://www.fzu.cz/aktuality/mikroobrabeni-fokusovany-iontovym-svazkem>
- [32] FRANSSILA S., SAINIEMI L. (2008) Reactive Ion Etching (RIE). In: Li D. (eds) *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*. Springer, Boston, MA. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-48998-8\\_1344](https://doi.org/10.1007/978-0-387-48998-8_1344)
- [33] FITL. P., VLČEK J., MAREŠOVÁ E., HAVLOVÁ Š.; *Naprašování* [online]. [cit. 2021-01-06]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/0040~84sPC1FITcksAQA.pdf?redirected>
- [34] *Numerical study on tungsten selective radiators with various micro/nano structures*. Japan: IEEE, 2005. ISBN 0-7803-8707-4.
- [35] KOMRSKA, J. *Fourierovské metody v teorii difrakce a ve strukturní analýze: Besselovy funkce* [online]. Brno, 2007 [cit. 2013-11-18]. Dostupné z: <http://physics.fme.vutbr.cz/~komrska/Fourier/DodFB.pdf>. Skriptum. Vysoké učení technické.
- [36] *Vlnovody*. In: *Elektromagnetické vlny, vedení a antény* [online]. Brno, 2012 [cit. 2013-11-16]. Dostupné z: [http://www.urel.feec.vutbr.cz/~raida/beva/lecture/lect\\_06.pdf](http://www.urel.feec.vutbr.cz/~raida/beva/lecture/lect_06.pdf)
- [37] ANTUSCH, S., ARMSTRONG, D. E. J., BRITTON, T. B., COMMINS, L., GIBSON, J. S. K.-L., GREUNER, H., HOFFMANN, J., KNABL, W., PINTSUK, G., RIETH, M., ROBERTS, S. G., WEINGEARTNER, T.; *Mechanical and microstructural investigations of tungsten and doped tungsten materials produced via powder injection molding*. Nuclear Materials and Energy, 2015. DOI: 10.1016/j.nme.2015.04.002